



**HAL**  
open science

## Mesure in situ des teneurs 2 en Nouvelle-Calédonie

Valérie Laperche, Cyrille Métayer, Thomas Quiniou, Philippe Wavrer,  
Stéphane Brochot

### ► To cite this version:

Valérie Laperche, Cyrille Métayer, Thomas Quiniou, Philippe Wavrer, Stéphane Brochot. Mesure in situ des teneurs 2 en Nouvelle-Calédonie. [Rapport de recherche] tome Nickel et Environnement, CNRT "Nickel et son environnement". 2017, 168 p. ird-02160799v1

**HAL Id: ird-02160799**

**<https://ird.hal.science/ird-02160799v1>**

Submitted on 20 Jun 2019 (v1), last revised 13 Oct 2021 (v2)

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0  
International License

# Rapport scientifique

## Edition 2017

# MESURES IN SITU DES TENEURS 2

EN NOUVELLE-CALÉDONIE





# Rapport Scientifique 2017

## MESURES *IN SITU* DES TENEURS 2 RAPPORT FINAL



*Étude réalisée dans le cadre des programmes de recherche financés par  
le CNRT « nickel & son environnement »*

Février 2017

**CNRT**  
**NICKEL**  
& son environnement

**UNC**  
UNIVERSITÉ  
de la  
NOUVELLE-CALÉDONIE

Géosciences pour une Terre durable  
**brgm**

**DIMENC**  
Direction de l'Industrie,  
des Mines et de l'Energie

**Caspeo**  
DES SCIENCES  
POUR VALORISER VOS RESSOURCES



# « MESURES *IN SITU* 2 »

## Rapport final

Février 2017

Ouvrage collectif coordonné par Valérie Laperche (BRGM – D3E/BGE)



### AUTEURS :

Valérie LAPERCHE – BRGM Orléans

Cyrille METAYER, Thomas QUINIOU - UNC/PPME

Philippe WAVRER, Stéphane BROCHOT - CASPEO

### REVISION DU DOCUMENT

Réf.	CSF n° 11CNRT.BRGM/Mesure <i>in situ</i> 2 du 27/06/2014			
Version	Date	Rédacteur(s)	Qualité du rédacteur(s)	Révision pour CNRT
V1	16/02/2017	V. Laperche et coll.	BRGM, UNC/PPME, CASPEO	F. Bailly CNRT
V2	25/07/2017	V. Laperche et coll.	BRGM, UNC/PPME, CASPEO	F. Bailly CNRT

### CITATION DU DOCUMENT

**Mots clés :** pXRF, *in situ*, latérite, saprolite, teneur en eau, échantillonnage

**En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :**

V. Laperche et coll. (2017) – *Rapport final*. Programme « Mesures *in situ* 2 ». CNRT « Nickel & son environnement ». 171 pages.

## SOMMAIRE

1. SYNTHÈSE NON TECHNIQUE DU RAPPORT .....	14
2. INTRODUCTION .....	16
3. RAPPELS DES RESULTATS DE LA PREMIERE PHASE .....	17
4. OBJECTIFS.....	19
4.1. RAPPEL DES OBJECTIFS DU PROJET .....	19
4.2. DEROULEMENT DU PROJET.....	19
4.2.1. Tâche 1 Détermination de l'humidité.....	20
4.2.2. Tâche 2 Représentativité de l'échantillonnage : .....	21
5. PRESENTATION DES APPAREILS PORTABLES .....	23
6. CALIBRATION DES INSTRUMENTS AU LABORATOIRE .....	26
6.1. BASE DE DONNEES.....	27
6.2. CALIBRATION DES ELEMENTS LOURD .....	27
6.2.1. Régression simple.....	27
6.2.2. Régression multiple (nickel).....	29
6.3. CALIBRATION DES ELEMENTS LEGERS.....	30
7. RECHERCHE D'UNE METHODE DE COMPENSATION.....	32
7.1. MISSIONS TERRAIN - MESURES pXRF ET ECHANTILLONNAGE .....	32
7.1.1. Bilan des échantillons collectés sur le terrain.....	32
7.1.2. Analyse pXRF de quelques panneaux.....	35
7.1.3. Front n°4 (MIS6-2).....	43
7.1.4. Complément d'analyse (mesures pXRF dans des sacs uniquement) .....	47
7.1.5. Constat .....	48
7.2. ANALYSE AU LABORATOIRE.....	49
7.2.1. Protocole expérimental .....	49
7.2.2. Correction des teneurs en fonction de la balance .....	50
8. COMPENSATION DE LA TENEUR EN EAU : METHODE A SATURATION SUR MATERIAU TERREUX	65
8.1. GENESE DE LA METHODE.....	65
8.1.1. Au laboratoire .....	65
8.1.2. Essai préliminaire sur Front.....	70
8.2. MISSIONS TERRAIN ET ECHANTILLONS COLLECTES .....	72
8.3. RESULTATS ET CRITIQUE DE LA METHODE .....	73
8.3.1. dispersion sur front avant correction .....	74
8.3.2. détermination des facteurs de calibration .....	75
9. ANALYSE DES MATERIAUX INDURES .....	80
10. GRANULOCHIMIE.....	83
10.1. DESCRIPTIF DES ECHANTILLONS ANALYSES.....	83
10.2. PROTOCOLE DE MESURE .....	84
10.3. RESULTATS.....	86
11. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE .....	89
11.1. CONTEXTE – PROBLEMATIQUE – OBJECTIFS .....	89
11.2. ECHANTILLONNAGE ET HETEROGENEITES .....	90
11.2.1. Hétérogénéité et matière.....	90
11.2.2. Hétérogénéité et erreur d'échantillonnage.....	91
11.2.3. Modélisation de la matière .....	94
11.3. LE CAS DES MINERAIS DE NICKEL DE NOUVELLE-CALEDONIE .....	94
11.3.1. Données existantes collectées et informations disponibles .....	95

11.3.2.	<i>Caractérisations granulochimiques et hétérogénéité</i> .....	96
11.3.3.	<i>Définition d'un Modèle de matière</i> .....	101
11.3.4.	<i>Détermination des erreurs fondamentales d'échantillonnage sur les échantillons étudiés</i> .....	103
11.3.5.	<i>Influence du broyage sur l'hétérogénéité de constitution</i> .....	112
11.4.	CONCLUSIONS - RECOMMANDATIONS .....	117
12.	<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>119</b>
13.	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>120</b>
14.	<b>ANNEXES</b> .....	<b>122</b>

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 :	Représentation des différentes tâches, objectifs du projet et livrable.....	20
Figure 2 :	Schéma du Niton Handheld XRF Analyzer, (source : Thermo Scientific).....	23
Figure 3 :	Montage des capsules .....	27
Figure 4 :	Droite de régression – Niton (fer).....	28
Figure 5 :	Comparatif entre régression simple et régression multiple sur le nickel – Niton (gauche) et XMET (droite) .....	30
Figure 6 :	Points de prélèvements sur le front n°1 pour les différents prélèvements (les cercles rouges visualisent le panneau échantillonné, en jaune les 19 points de prélèvements, SG : saignée de gauche et SD : saignée de droite).....	35
Figure 7 :	Points de mesures (8) par pXRF le long de la saignée puis prélèvement par grappillage le long de la saignée du front n°1 .....	36
Figure 8 :	Points de prélèvements sur le front n°2 par les mineurs .....	38
Figure 9 :	Points de prélèvement sur le front n°2 par l'équipe du projet .....	39
Figure 10 :	Présence de Garnièrite à la base du front n°3.....	41
Figure 11 :	Points de prélèvements sur le front n°3 par les mineurs .....	42
Figure 12 :	Comparaison du protocole des mineurs (cercle rouge) et du protocole de l'équipe du projet (cercle jaune) sur le front n°3.....	42
Figure 13 :	Points de prélèvements sur le front n°4 par les mineurs et l'équipe du projet.....	44
Figure 14 :	Front n°5 dans son ensemble, la zone de gauche est la zone de prélèvement et la zone de droite est stérile .....	45
Figure 15 :	Zoom sur la zone de prélèvement du Front n°5.....	46
Figure 16 :	Teneurs en nickel mesurées directement sur front (a) Niton – (b) XMET.....	49
Figure 17 :	Teneurs en fer mesurées directement sur front (a) Niton– (b) XMET.....	49
Figure 18 :	Protocole de séchage .....	50



Figure 19 : Pertes sur la teneur en nickel en fonction de la Balance (issu de Quiniou et Laperche, 2011).....	52
Figure 20 : Perte sur la teneur en nickel ( $Ni_0-Ni_H$ ) en fonction de la balance (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan.....	54
Figure 21 : Perte sur la teneur en fer ( $Fe_0-Fe_H$ ) en fonction de la balance (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan.....	54
Figure 22 : Courbes de correction pour la teneur en Ni en fonction de H (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan.....	55
Figure 23 : Courbes de correction pour la teneur en Fe en fonction de H (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan.....	55
Figure 24 : Comparaison de la teneur en Ni corrigée par la loi linéaire et de la teneur mesurée à sec (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan.....	56
Figure 25 : Comparaison de la teneur en Fe corrigée par la loi linéaire et de la teneur mesurée à sec (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan.....	56
Figure 26 : Variation de la balance en fonction de la teneur en eau – Niton.....	57
Figure 27 : Evolution de d en fonction de la valeur de c.....	59
Figure 28 : Comparaison de la teneur en Ni mesurée à sec et celle corrigée à partir de la variation de la teneur et de balance en fonction de l'humidité (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan.....	61
Figure 29 : Comparaison de la teneur en Fe mesurée à sec et celle corrigée à partir de la variation de la teneur et de balance en fonction de l'humidité (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan.....	61
Figure 30 : Ajustement par l'Équation 14 du rapport $Ni_0/Ni_H$ (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan.....	61
Figure 31 : Ajustement par l'Équation 14 du rapport $Fe_0/Fe_H$ (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan.....	61
Figure 32 : Comparaison de la teneur en nickel calculée à partir de l'Équation 14 et de la teneur mesurée à sec (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan.....	62
Figure 33 : Comparaison de la teneur en fer calculée à partir de l'Équation 14 et de la teneur mesurée à sec (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan.....	62
Figure 34 : Concentration en fonction de 100-Bal.....	64
Figure 35 : Teneur en Ni mesurée dans l'échantillon amenée à l'humidité maximale en fonction de la teneur dans l'échantillon sec (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan.....	66
Figure 36 : Teneur en Fe mesurée dans l'échantillon amenée à l'humidité maximale en fonction de la teneur dans l'échantillon sec (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan.....	66
Figure 37 : Comparaison de la teneur en nickel calculée à partir de la mesure à saturation (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan.....	67
Figure 38 : Comparaison de la teneur en fer calculée à partir de la mesure à saturation (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan.....	67

Figure 39 : Ecart entre l'estimation en nickel et la valeur cible (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan .....	69
Figure 40 : Ecart entre l'estimation en nickel et la valeur cible (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan .....	69
Figure 41 : Présentation du front et des différents points de mesure .....	70
Figure 42 : Mise à saturation sur front, à gauche et dans un tamis, à droite .....	72
Figure 43 : Points d'échantillonnage en vue de la calibration des instruments (Grille à gauche et points aléatoire à droite).....	73
Figure 44 : Panneaux MIS17-1 (gauche) et MIS17-2 (droite).....	75
Figure 45 : Résultats obtenus après calibration des instruments sur front .....	79
Figure 46 : Panneau de saprolite caillouteuse .....	80
Figure 47 : Echantillons de roches prélevés sur le panneau de saprolite.....	81
Figure 48 : Calibration des appareils sur échantillons indurés.....	82
Figure 49 : Répartition granulométrique des quatre échantillons analysés .....	83
Figure 50 : Granulochimie (XRF) des quatre échantillons analysés .....	84
Figure 51 : Fractions brutes et broyées de l'échantillon MIS6-2-C1b .....	85
Figure 52 : Graphique des résultats calibrés du MIS6-2-C1b – Fer.....	87
Figure 53 : Graphique des résultats calibrés du MIS6-2-C1B – Nickel.....	88
Figure 54 : Types d'hétérogénéité de la matière.....	91
Figure 55 : Taille d'échantillon et erreur d'échantillonnage.....	91
Figure 56 : Compositions granulométriques des 4 échantillons étudiés .....	97
Figure 57 : Dispersion des teneurs mesurées en Ni et Fe – Echantillon MIS1-C1 (Mesures aux Niton, Titan et XMET).....	98
Figure 58 : Dispersion des teneurs mesurées en Ni et Fe – Echantillon MIS3-C2 (Mesures au Niton) .....	99
Figure 59 : Dispersion des teneurs mesurées en Ni et Fe – Echantillon MIS6-1-C1b (Mesures aux Niton et Titan).....	99
Figure 60 : Dispersion des teneurs mesurées en Ni et Fe – Echantillon MIS6-2-C1b (Mesures au Niton) .....	100
Figure 61 : Teneurs moyennes et teneurs Min/Max en Nickel – Echantillon MIS1-C1 (Mesures au Niton) .....	101
Figure 62 : Définition de l'échantillon analysé par pXRF (l'échelle entre D et p n'est pas respectée).....	103

Figure 63 : Echantillon MIS1-C1 – Résultats des mesures en nickel et en fer par type d'appareil et erreurs fondamentales associées .....	105
Figure 64 : Echantillon MIS3-C2 – Résultats des mesures en nickel et en fer par type d'appareil et erreurs fondamentales associées .....	107
Figure 65 : Echantillon MIS6-1-C1b – Résultats des mesures en nickel et en fer par type d'appareil et erreurs fondamentales associées .....	109
Figure 66 : Echantillon MIS6-2-C1b – Résultats des mesures en nickel et en fer et erreurs fondamentales associées .....	111
Figure 67 : Dispersion des teneurs mesurées en Ni et Fe – Echantillon MIS1-C1 broyé à 125 µm (Mesures aux Niton, Titan et XMET).....	113
Figure 68 : Dispersion des teneurs mesurées en Ni et Fe – Echantillon MIS3-C2 broyé à 125 µm (Mesures au Niton) .....	113
Figure 69 : Dispersion des teneurs mesurées en Ni et Fe – Echantillon MIS6-1-C1b broyé à 125 µm (Mesures au Niton et Titan) .....	114
Figure 70 : Dispersion des teneurs mesurées en Ni et Fe – Echantillon MIS6-2-C1b broyé à 125 µm (Mesures au Niton) .....	114
Figure 71 : Kit XRF.....	151
Figure 72 : Configuration des méthodes de quantification et de calibration .....	151
Figure 73 : Résultats de la quantification du fer avec le mode FP standardless .....	152
Figure 74 : Résultats de la quantification du fer et du nickel avec l'algorithme Lucas-Tooth et Price.....	153
Figure 75 : Contenu du kit d'échantillonnage.....	154
Figure 76 : Présentation des différentes étapes de préparation de l'échantillon .....	155

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Caractéristiques des appareils à rayon X portables, modifié de Galuszka et al. (2015).....	25
Tableau 2 : Configuration des instruments .....	26
Tableau 3 : Valeurs extrêmes des concentrations de la base d'étalons .....	27
Tableau 4 : Facteurs de calibration – éléments lourds .....	28
Tableau 5 : Régression multiple - facteurs de calibration du nickel .....	29
Tableau 6 : Facteurs de calibration – Eléments légers .....	31
Tableau 7 : Identification des différents faciès latéritiques et saprolitiques collectés en 2015 .....	33
Tableau 8 : Résultats des analyses NiLAB, les résultats sont exprimés en % .....	34
Tableau 9 : Résultats des analyses pXRF sur le front n°1.....	37
Tableau 10 : Résultats des analyses pXRF sur le front n°2.....	40
Tableau 11 : Résultats des analyses pXRF sur le front n°3.....	43
Tableau 12 : Résultats des analyses pXRF sur le front n°4.....	45
Tableau 13 : Résultats des analyses pXRF sur le front n°5.....	47
Tableau 14 : Résultats des analyses pXRF dans les sacs (Référence : NiLAB, Dimenc).....	48
Tableau 15 : Résultats de la correction obtenus à partir de la variation linéaire de la teneur en fonction de l'humidité (valeurs maximales et moyennes) .....	57
Tableau 16 : Résultats de la correction en fonction de la balance (valeurs maximales) .....	63
Tableau 17 : Résultats obtenus après correction à partir de la mesure à saturation au laboratoire .....	68
Tableau 18 : Résultats après compensation de l'humidité et calibration– Niton.....	71
Tableau 19 : Récapitulatif des mesures sur front.....	71
Tableau 20 : Synthèse des mesures de références et des mesures brutes pXRF (Type A : Aléatoire ; G : Grille et T : Tamis ; NA : Non Analysé sur front) .....	74
Tableau 21 : Moyennes et dispersions sur panneaux MIS17-1 et MIS17-2 .....	75
Tableau 22 : Facteurs de calibration (fer) .....	76
Tableau 23 : Facteurs de calibration (nickel) .....	77
Tableau 24 : Synthèse des résultats après correction .....	78
Tableau 25 : Teneurs en eau, nickel et fer des roches prélevées sur le panneau de saprolite .....	81

Tableau 26 : Facteurs de calibration issus des échantillons granuloclassés pulvérisés.....	85
Tableau 27 : Echantillon MIS1-C1 analysé au Niton – Modèle de matière simple .....	102
Tableau 28 : Echantillon MIS1-C1 analysé au Niton – Modèle de matière affiné (HT : Haute teneur ; bt : basse teneur).....	102
Tableau 29 : Echantillon Mis1-C1 – Erreurs fondamentales (EF).....	104
Tableau 30 : Echantillon MIS3-C2 – Erreurs fondamentales (EF).....	106
Tableau 31 : Echantillon MIS6-1-C1b – Erreurs fondamentales (EF).....	108
Tableau 32 : Echantillon MIS6-2-C1b – Erreur fondamentale (EF) .....	110
Tableau 33 : Echantillon MIS6-2-C1b sans les cailloux – Erreur fondamentale (EF) .....	112
Tableau 34 : Echantillon Mis1-C1 broyé à 125 µm – Erreurs fondamentales (EF).....	115
Tableau 35 : Echantillon MIS3-C2 broyé à 125 µm – Erreurs fondamentales (EF).....	115
Tableau 36 : Echantillon MIS6-1-C1b broyé à 125 µm – Erreurs fondamentales (EF).....	116
Tableau 37 : Echantillon MIS6-2-C1b broyé à 125 µm – Erreurs fondamentales (EF).....	116

## LISTE DES ANNEXES

Annexe A	: Manuel de procédures.....	127
Annexe B	: Kit XRF .....	155
Annexe C	: Kit d'échantillonnage .....	158
Annexe D	: Table de conversion élément vers oxyde (Glascock, 1991).....	160
Annexe E	: Modèles de matière .....	161

### Remerciements

Nous remercions les Sociétés minières pour les accès aux sites, les Sociétés Intermed et Fondis (Niton, kit terrain), XPERTIS (X-MET) et CIPAC (S1-Titan) pour le prêt des matériels pXRF, la DIMENC pour la collaboration de Monsieur Brice Sevin et pour les analyses chimiques de laboratoire, Madame Monika Lemestre, technicienne de laboratoire au PPME pour les missions terrain 2015-2016, les mesures pXRF sur front, les mesures DRX, de densité..., Monsieur Julien Gaschaud (stagiaire M2 – 2015) pour les missions terrain 2015, les mesures au laboratoire (pXRF, teneur en eau), les mesures sur front, Monsieur Johanne Lhuillery (stagiaire DEUST2 – 2016) pour les mesures pXRF de granulochimie (éléments lourds) et Monsieur Pierre Lolos (stagiaire L3 physique – 2016) pour les mesures pXRF de granulochimie (éléments légers).

## LISTE DES SIGLES & ABREVIATIONS

CNRT	Centre National de Recherche Technologique
DRX	Diffraction des Rayons X
EDS	Energy Dispersive Spectrometry (analyse spectroscopique dispersive en énergie)
EF	Erreur Fondamentale d'échantillonnage
FA	Fundamental Algorithm (algorithme fondamental)
FP	Fundamental Parameters (paramètres fondamentaux)
IR	Infra-Rouge
LAT	Latérite
MIS	Mesure <i>In situ</i>
pXRF	Portable X-Ray Fluorescence (analyse par fluorescence X portable)
SAP	Saprolite
WDS	Wavelength Dispersive Spectrometry (analyse spectroscopique dispersive en longueur d'onde)
XRF	X-Ray Fluorescence (analyse par fluorescence X)





## 1. SYNTHÈSE NON TECHNIQUE DU RAPPORT

L'utilisation d'appareil portable de fluorescence X en contexte minier a montré son intérêt même si les résultats sur site diffèrent par rapport aux résultats des analyses chimiques pratiquées en laboratoire, les dispersions pouvant parfois être importantes. Les biais sont principalement dus à la présence d'eau dans les échantillons mesurés ainsi qu'à la dispersion spatiale des teneurs en fer et nickel sur l'ensemble du front de taille.

L'obtention d'une valeur moyenne en accord avec la valeur de référence nécessite une correction de la mesure locale (teneur en eau) ainsi qu'une stratégie d'échantillonnage adéquate.

Il existe plusieurs méthodes d'analyse quantitatives par XRF, soit des méthodes de compensation, soit des méthodes de correction des effets de la matrice.

La mise en œuvre des méthodes de compensation sur site minier n'est pas envisageable puisqu'une préparation complexe en amont est nécessaire (séchage et broyage). Les méthodes utilisées en contexte minier sont les méthodes de correction de matrice.

Les chapitres 7 et 8 de ce rapport présentent ces différentes méthodes et les essais menés pour essayer d'améliorer la quantification des éléments, en particulier du nickel et du fer, en s'appuyant sur le paramètre de « balance » des appareils ou à partir des mesures faites à saturation.

Au terme de cette étude, la teneur en fonction de la balance mesurée à une humidité quelconque n'a pu être corrigée. Contrairement à ce que laissait envisager les premiers résultats issus du projet « Mesure In Situ », il n'existe pas de courbe maîtresse reliant la balance à la perte de teneur. Une valeur de la balance donnée correspond pour chaque échantillon à une perte de teneur différente. Une connaissance de la valeur de la balance mesurée pour l'échantillon sec permettrait de corriger efficacement les teneurs mesurées. En pratique, sa détermination s'avère délicate et souvent incompatible avec les exigences d'une mesure *in situ* sur terrain minier. S'il est *a priori* difficile de déterminer les teneurs dans l'échantillon sec à partir d'une mesure effectuée pour une humidité quelconque, il est possible de s'affranchir de cette difficulté en fixant l'humidité de l'échantillon. Il a été montré que la teneur de l'échantillon amené à l'humidité maximale (saturation) est une fonction quasiment linéaire de la teneur dans l'échantillon sec. Cette constatation est valable pour les trois appareils de pXRF utilisés. Ces résultats montrent que la méthode de mise à saturation est une méthode fiable ou en tout cas prometteuse. Elle souffre néanmoins d'un handicap, celui d'être dépendante de facteurs comme probablement la météorologie, la nature du minerai et très certainement l'opérateur. Seules des campagnes de calibration sur un plus grand nombre de panneaux permettront *in fine* de la valider et surtout, de déterminer avec davantage de confiance les erreurs de mesure.

Lors du projet « Mesures *in situ* 1 », deux droites de calibration pour le nickel ont donné des résultats plus satisfaisants qu'une seule droite pour les latérites et les saprolites. Au cours de ce projet, les résultats obtenus montrent qu'en réalité, ce n'est pas tant la distinction lithologique qui compte mais la quantité de fer. Lorsque qu'il est très majoritaire, les algorithmes FP ont probablement du mal à corriger un phénomène de fluorescence X secondaire. Cette hypothèse a été vérifiée en rajoutant un paramètre supplémentaire, en l'occurrence le fer, dans la loi de calibration du nickel. L'amélioration, entre une régression simple et une régression multiple, est nettement visible lorsque le fer est pris en compte dans la compensation. Cela est d'autant plus marqué sur les échantillons secs que sur les échantillons humides (la présence d'eau atténuant la teneur en fer).

Dans le cadre de la seconde partie sur la stratégie d'échantillonnage (chap. 11), un bilan a été effectué à partir des données de la bibliographie et des réponses des mineurs sur les pratiques actuelles d'échantillonnage. Il ressort de l'étude de ces différents documents que, si la description des différents gisements en termes de faciès et de composition chimique moyenne y est bien documentée, on y trouve assez peu d'information sur les caractéristiques des minerais et notamment sur la variabilité de ces caractéristiques pour un gisement donné ou à l'échelle d'un front de taille. On notera en particulier, assez peu de données concernant la granulométrie des minerais récoltés, paramètre pourtant indispensable à prendre en compte dès lors qu'on vise à établir un protocole d'échantillonnage.

Dès la mise en œuvre de l'échantillonnage, il est nécessaire et fondamental d'assurer la représentativité de l'échantillon prélevé vis-à-vis de la totalité du gisement (ou du front de taille) investigué et au regard de la grandeur suivie. Pourtant, quel que soit le soin apporté à la préparation d'une campagne d'échantillonnage, au choix des options techniques et à la réalisation proprement dite, des erreurs d'échantillonnage sont irrémédiablement commises. Les plus irréductibles de ces erreurs sont liées aux différentes hétérogénéités de la matière échantillonnée et peuvent être subdivisées en plusieurs composantes principales : l'erreur fondamentale d'échantillonnage, l'erreur de ségrégation et les erreurs dites de préparation et de prélèvement.

La détermination de l'erreur fondamentale d'échantillonnage commise sur la mesure des teneurs en nickel et en fer pour les différents échantillons considérés montre que l'hétérogénéité de constitution (à l'échelle des particules) des minerais pris en compte est importante. Cette hétérogénéité de constitution dépend essentiellement de la granulométrie des minerais, mais également de la composition minéralogique des grains les constituant.

Le principe de fonctionnement des instruments de fluorescence X portables, tels que ceux qui ont été testés ici, impose une faible masse d'échantillon analysée à chaque mesure. Cette hétérogénéité de constitution génère donc une erreur fondamentale d'échantillonnage plutôt élevée lorsque la mesure est réalisée sur le minerai brut.

En considérant par ailleurs que l'erreur fondamentale d'échantillonnage est l'erreur minimale si l'échantillonnage est idéalement réalisé, il est assez facile d'admettre que les échantillons analysés par pXRF ne sont que très rarement représentatifs (faible quantité analysée et front hétérogène).

Afin de minimiser l'erreur liée à l'hétérogénéité de distribution (à l'échelle du front de taille), il serait nécessaire d'homogénéiser la matière sur laquelle les mesures sont réalisées. Sur un front de taille, l'homogénéisation physique par mélange n'est pas concevable. Pour s'affranchir de cette contrainte, il est alors nécessaire de multiplier les mesures en différents points répartis au sein de chacune des strates définies (zone homogène au sein du front de taille). La difficulté réside ici dans la reconstitution de la teneur globale du minerai et dans la détermination de la proportion entre les différentes strates constituées.

En vue d'intégrer l'hétérogénéité de distribution au sein de chaque zone (hétérogénéité résiduelle inévitable malgré la stratification), le nombre de points de mesure à réaliser ne doit pas être inférieur à 20. Cette multiplication a aussi l'avantage de réduire l'erreur fondamentale d'échantillonnage.

Ces recommandations ne concernent que l'aspect échantillonnage ; il est bien entendu nécessaire de veiller aussi à la bonne mise œuvre des appareils de pXRF utilisés, que ce soit dans leur calibrage ou dans la préparation des échantillons analysés.

## 2. INTRODUCTION

La détermination quantitative des teneurs par fluorescence X portable en contexte minier, que ce soit lors de la phase d'exploration, de sondage ou d'exploitation sur front, rencontre deux difficultés majeures : l'humidité et la granulométrie. Quel que soit l'angle d'approche pour traiter ces problèmes (préparation de l'échantillon, compensation ou prise en compte de ces facteurs dans les algorithmes de traitement), il n'en reste pas moins qu'un appareillage portable ne donne qu'une image très localisée des teneurs. Typiquement, la profondeur de pénétration des rayons X produits par ce type d'instruments n'est que de quelques centaines de  $\mu\text{m}$ , 1 à 2 mm au maximum, et la surface de mesure se limite à un spot de moins de 1 cm de diamètre. L'obtention de résultats les plus précis possibles sur une zone très réduite est l'un des objectifs à atteindre, mais dès lors que l'on recherche une réponse à plus grande échelle (front d'exploitation par exemple), la problématique de l'échantillonnage devient primordiale. Pour traiter le problème dans son ensemble, il faut donc s'assurer que :

- la mesure en un point est fidèle et juste (i.e. erreurs systématiques et aléatoires les plus faibles possibles),
- l'échantillonnage soit suffisamment pertinent pour qu'un nombre limité de mesures permette de déterminer les teneurs réelles.

La seconde phase du programme « mesures *in situ* » se donne deux objectifs, l'amélioration de la précision de la mesure et l'amélioration de la stratégie d'échantillonnage en se focalisant sur les trois points suivants : la teneur en eau, la granulométrie et l'échantillonnage. La maîtrise de ces différents paramètres doit permettre à terme d'obtenir des analyses chimiques « proches » des concentrations déterminées par des méthodes classiques de laboratoire.

### 3. RAPPELS DES RESULTATS DE LA PREMIERE PHASE

Le premier programme d'étude (Quiniou et Laperche, 2011), limité à un an, a permis de mettre en évidence les performances, mais aussi les limitations d'un appareil portable à fluorescence X (pXRF, modèle XL3t GOLDD+, ThermoFisher) sur échantillons préparés (pastilles) et bruts (front).

Le principal intérêt d'investir dans un pXRF est de l'utiliser *in situ*. Cependant, un comparatif avec une analyse au laboratoire (type XRF ou ICP) peut conduire à des différences, les instruments et surtout les méthodes normées associées n'étant pas identiques.

De plus, l'appareil testé (Niton) est calibré en usine et dispose de deux modes analytiques, un mode « sol » réservé pour l'analyse des éléments en traces (en général de 20 mg/kg à 1 %) dans des matrices de type alumino-silicatées et un mode « mining » qui permet l'analyse des éléments (de plusieurs centaines de mg/kg à plusieurs %) dans des matrices lourdes (dont les éléments qui la composent ont une masse voisine ou supérieure à celle du fer). Ce dernier mode est le plus adapté aux matériaux latéritiques et saprolitiques. Malgré tout, il est nécessaire de vérifier la calibration usine sur des échantillons latéritiques et saprolitiques. Les résultats obtenus en laboratoire sur des échantillons finement broyés (< 125 µm) montrent que les mesures du pXRF sont parfaitement corrélées aux analyses de référence (ICP ou XRF), mais que les facteurs de correction à appliquer varient en fonction de la nature de l'échantillon (ex. pour le Ni : 1,26 dans les latérites et 1,14 dans les saprolites). Cette différence est probablement liée à un effet de matrice (présence importante de fer dans les latérites, en moindre quantité dans les saprolites).

En plus de la calibration, une bonne connaissance des matériaux à analyser est nécessaire. Les trois principaux paramètres à maîtriser sont la granulométrie, l'hétérogénéité et le taux d'humidité des matériaux. Ces paramètres permettent d'expliquer les écarts qui peuvent apparaître entre les analyses de terrain et de laboratoire.

Si ces paramètres sont maîtrisables/mesurables dans le cas des matériaux latéritiques, ils le sont plus difficilement dans le cas des matériaux saprolitiques. En effet, l'ensemble des résultats obtenus sur un profil d'altération montre qu'il est possible, en multipliant le nombre de mesures, d'obtenir des teneurs très proches des analyses de référence. C'est le cas pour les latérites rouges et jaunes qui sont majoritairement constituées de grains très fins. Mais au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface, la granulométrie augmente et l'hétérogénéité des matériaux s'accroît. L'obtention d'une mesure fiable est conditionnée par le nombre de mesures qu'il conviendra d'augmenter dans ces zones très hétérogènes.

L'humidité est le second paramètre qui intervient sur les teneurs en les minorant. Elle peut être compensée soit en utilisant des abaques qui ont été bâtis à partir d'un lot d'échantillons, soit en mesurant l'humidité avec un appareil de terrain (de type Phazir™ ou un humidimètre à broches, les deux ayant été au préalable calibrés sur le même type de matériau). L'intérêt d'utiliser le Phazir™ par rapport à un humidimètre à broches est qu'il permet de déterminer l'humidité de l'échantillon en surface, *i.e.* dans la même zone analysée par le pXRF. Si les résultats ont été plus ou moins satisfaisants pour les latérites rouges ou jaunes, ils le sont beaucoup moins pour les latérites de transition et ils ne le sont pas du tout pour les saprolites. Il y a une nette distinction entre les résultats obtenus sur les matériaux homogènes et les matériaux hétérogènes.

Malgré les difficultés inhérentes aux conditions de terrain, les appareils portables apportent une aide précieuse car les paramètres liés pour certains à la technique d'analyse et pour d'autres à l'échantillon lui-même peuvent être maîtrisés avec une certaine précision. Obtenir

une mesure fiable en un point ne résout néanmoins pas tous les problèmes. La méthode d'échantillonnage et le nombre de mesures nécessaire à l'obtention d'une valeur moyenne représentative n'ont pas véritablement été abordés lors de la première phase de ce programme. La résolution de ce problème n'est plus d'ordre instrumental, le pXRF est d'ores et déjà suffisamment mature (pour peu que l'humidité et la granulométrie puissent être contrôlées ou compensées).

## 4. OBJECTIFS

### 4.1. RAPPEL DES OBJECTIFS DU PROJET

L'objectif du projet est de développer une méthode novatrice qui permettrait de diminuer le coût analytique et le temps de caractérisation des gisements de nickel lors de l'exploitation des mines. Enfin, ce développement méthodologique permettrait une meilleure appréhension des phénomènes physiques, l'acquisition de compétences locales utiles à l'ensemble de la communauté et en particulier aux mineurs et la possibilité de tester des solutions adaptées aux contraintes particulières des mines de Nouvelle-Calédonie.

La détermination quantitative des teneurs par pXRF en contexte minier, que ce soit lors de la phase d'exploration, de sondage ou d'exploitation sur front, rencontre deux difficultés majeures, l'humidité et la granulométrie. Quel que soit l'angle d'approche pour traiter ces problèmes (préparation de l'échantillon, compensation ou prise en compte de ces facteurs dans les algorithmes de traitement), il n'en reste pas moins qu'un appareillage portable ne donne qu'une image très localisée des teneurs. Typiquement, la profondeur de pénétration des rayons X produits par ce type d'instruments n'est que de quelques centaines de  $\mu\text{m}$ , 1 à 2 mm au maximum, et la surface de mesure se limite à un spot de moins de 1 cm de diamètre. L'obtention de résultats les plus précis possibles sur une zone très réduite est l'un des objectifs à atteindre, mais dès lors que l'on recherche une réponse à plus grande échelle (front d'exploitation par exemple), la problématique de l'échantillonnage devient primordiale. Pour traiter le problème dans son ensemble, il faut donc s'assurer que :

- la mesure en un point est fidèle et juste (i.e. erreurs systématiques et aléatoires les plus faibles possibles),
- l'échantillonnage soit suffisamment pertinent pour qu'un nombre limité de mesures permette de déterminer les teneurs réelles.

La seconde phase du programme « Mesures *in situ* » se donne 2 objectifs, l'amélioration de la précision de la mesure et l'établissement d'une stratégie d'échantillonnage en se focalisant sur les trois points suivants : la teneur en eau, la granulométrie et l'échantillonnage. La maîtrise de ces différents paramètres doit permettre à terme d'obtenir des analyses chimiques « proches » des concentrations déterminées par des méthodes classiques de laboratoire.

L'objectif de cette étude est de montrer la pertinence de ce type de technologie dans le domaine minier en Nouvelle-Calédonie et de mettre en lumière les améliorations susceptibles d'affiner la qualité de la donnée.

### 4.2. DEROULEMENT DU PROJET

Le projet était composé de 2 tâches, elles-mêmes redistribuées en sous-tâches (Figure 1). Ces tâches devaient permettre l'amélioration de la qualité de la mesure ainsi que sa représentativité. Le livrable est un rapport contenant en annexe A un manuel de procédures sous forme de fiches pratiques.

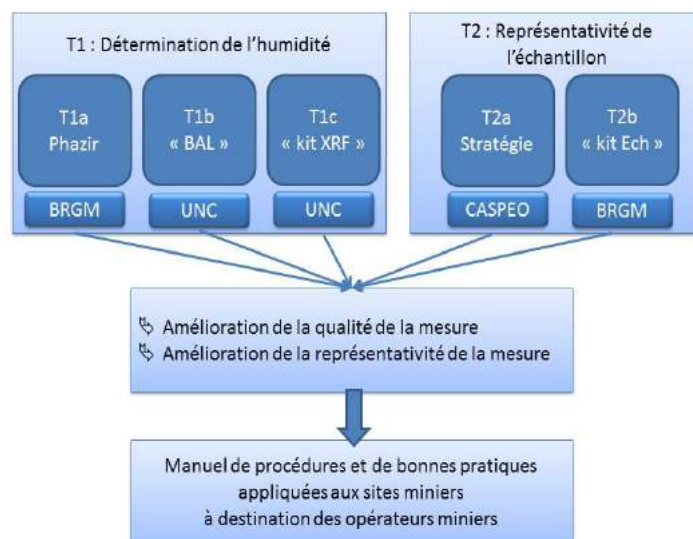


Figure 1 : Représentation des différentes tâches, objectifs du projet et livrable

#### 4.2.1. TACHE 1 DETERMINATION DE L'HUMIDITE

##### 4.2.1.1. Tâche T1a : Utilisation du PhazIR

L'intérêt d'utiliser un appareil infrarouge est de pouvoir déterminer l'humidité en surface des échantillons latéritiques afin de corriger « en temps réel » les analyses chimiques obtenues avec le pXRF.

Cette tâche n'a pu être réalisée pour deux raisons :

- Lors de la mission de terrain de janvier 2015, un PhazIR devait être mis à disposition pour le projet. Cet appareil n'était pas le bon modèle (PhazIR amiante au lieu du PhazIR humidité), il n'a pas été possible de faire des mesures d'humidité lors de cette mission.
- La volonté des mineurs d'utiliser au mieux les données du pXRF (donnée « BAL » tâche T1b) plutôt que de s'encombrer sur site de 2 appareils simultanément (PhazIR et pXRF).

Sans nouvelles données collectées sur site et sans la volonté des mineurs à vouloir utiliser cet appareil, il n'a pas été jugé prioritaire de poursuivre cette tâche.

A noter que cet appareil a donné de très bons résultats sur les matériaux de types latéritiques (Quiniou et Laperche, 2011) mais un travail important reste à faire pour le développement de l'analyse sur des matériaux de types saprolitiques.

##### 4.2.1.2. Tâche T1b : Utilisation du paramètre « BAL »

Les premiers résultats (Quiniou et Laperche, 2011) ont montré qu'il était possible d'estimer le taux d'humidité à partir du paramètre "balance". Il semble important de pouvoir tester cette approche sur un plus grand nombre d'échantillons en faisant varier le taux d'humidité et en prenant en compte la granulométrie et la composition chimique des échantillons (type de matrice).

Cette tâche a pu être menée sur 30 échantillons. Trois appareils ont été utilisés dans les mêmes conditions sur échantillons humidifiés à différentes teneurs. Plusieurs approches

(balance, double mesure à deux humidités différentes, couplage de deux instruments) ont été testées mais aucune n'a permis d'obtenir un résultat stable et/ou fiable. Au final, une méthode de mise à saturation est proposée.

Les résultats de cette tâche sont présentés aux chapitres 7 et 8.

#### **4.2.1.3. Tâche T1c : Utilisation du « kit XRF »**

L'objectif de cette tâche est d'acquérir les compétences scientifiques et techniques afin de mieux appréhender les phénomènes physiques liés à la fluorescence X et d'être en mesure de proposer des algorithmes de quantification adaptés aux minerais de nickel de la Nouvelle-Calédonie. Cette tâche devait se dérouler sur une bonne partie de l'année 2016 mais les priorités ont dû être réévaluées au cours du projet afin de finaliser la méthode de compensation de la teneur en eau (Tâche 1b) et de produire des données de granulochimie avec les pXRF pour alimenter le modèle d'échantillonnage (Tâche 2a).

D'autre part, un stagiaire M2 ou ingénieur devait initialement être recruté sur ce thème pour une période de 6 mois mais cela n'a pas pu se faire comme prévu. Un technicien en informatique a finalement été recruté sur une période de 3 mois. Après une première phase de démarrage et de prise en main du kit, plusieurs essais ont été conduits. Les résultats sont présentés en annexe B.

#### **4.2.2. TACHE 2 REPRESENTATIVITE DE L'ECHANTILLONNAGE :**

##### **4.2.2.1. Tâche T2a : Stratégie d'échantillonnage**

La définition d'une stratégie d'échantillonnage permettant d'assurer la représentativité des échantillons sur lesquels les mesures sont mises en œuvre, se fait idéalement sur la base de toutes les informations concernant les hétérogénéités du minerai et du gisement qui peuvent être issues de :

- La documentation existante (rapports, thèses, etc.) sur la géologie, la définition et la description des faciès, les études minéralogiques qualitatives et quantitatives, les études et essais de traitement, l'historique des mesures *in situ* et de contrôle.
- Les procédures et protocoles actuellement pratiqués pour l'échantillonnage des fronts de taille, ainsi que les méthodes utilisées pour la mesure *in situ* et l'évaluation de la teneur de blocs.

A partir de l'exploitation des données issues de ces différentes sources, il est théoriquement possible d'avoir une estimation suffisamment précise de l'hétérogénéité relative à chaque type de minerai et d'en déduire d'une part, un modèle d'hétérogénéité (ou modèle de matière expliquant cette hétérogénéité) dédié et d'autre part une stratégie d'échantillonnage tenant compte de cette hétérogénéité.

Il ressort malheureusement de l'exploitation des différents documents mis à disposition de l'étude que, si la description des différents gisements en termes de faciès géologique et de composition chimique moyenne y est bien documentée, ils contiennent très peu d'information sur les caractéristiques des minerais et notamment sur la variabilité spatiale de ces caractéristiques au sein d'un gisement ou à l'échelle d'un front de taille. Ce manque de données concerne notamment la granulométrie des différents minerais considérés, paramètre pourtant indispensable à prendre en compte dès lors qu'on vise à établir un protocole d'échantillonnage, ainsi que la répartition des teneurs au sein des classes granulométriques (granulochimie).



Concernant les procédures et protocoles actuellement pratiqués pour l'échantillonnage des fronts de taille ou les méthodes utilisées pour la mesure *in situ* par pXRF et l'évaluation de la teneur de bloc, là encore, les documents consultés n'abordent pas du tout cet aspect. Quelques informations ont néanmoins été collectées grâce à un questionnaire envoyé aux mineurs et à partir d'entretiens réalisés avec certains d'entre eux.

Des analyses complémentaires ont donc été nécessaires et une nouvelle collecte d'échantillons a été faite afin de fournir des données exploitables sur la granulométrie et la répartition des éléments dans les différentes fractions. A partir de ces analyses, une étude de l'hétérogénéité des minerais pris en compte a été réalisée et la représentativité des échantillons sur lesquels les mesures au pXRF ont été effectuées a été estimée. Sur la base des résultats obtenus, des recommandations en termes d'échantillonnage sont proposées.

Les résultats de cette tâche sont présentés dans le chapitre 11.

#### **4.2.2.2. Tâche T2b : Utilisation du « kit échantillonnage »**

L'intérêt de ce kit est de permettre l'analyse sur site de matériaux indurés et secs tout en se libérant des problèmes (ou contraintes) d'hétérogénéité. Il permet de broyer finement les graviers et fragments de roches prélevés sur le front de taille et de former une pastille analysable directement au pXRF. La durée cumulée des opérations (échantillonnage, broyage, pastillage) est comparable au temps nécessaire à la mesure directe sur front en plusieurs points (environ 10 minutes). L'avantage du kit est de permettre une mesure quantitative (pastille) mais son encombrement et son poids est un inconvénient majeur dans une phase de pilotage de front. Par ailleurs, il ne résout pas le problème de l'humidité et son utilité est donc limitée aux panneaux de saprolites caillouteuses.

En fonction des résultats obtenus, l'utilisation du « kit d'échantillonnage » devait être incluse dans le protocole de mise en œuvre de la stratégie d'échantillonnage (Tâche 2a).

Les résultats de cette tâche sont présentés en annexe C.

## 5. PRESENTATION DES APPAREILS PORTABLES

En laboratoire, deux technologies XRF sont classiquement utilisées :

- l'analyse dispersive en énergie (Energy Dispersive Spectrometry ou EDS),
- l'analyse en longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectrometry ou WDS).

Chacune des deux solutions possède des avantages et inconvénients sur sa concurrente. La technologie WDS permet une résolution en énergie de quelques eV (typ. 5) contre plus d'une centaine (typ. 130) pour l'EDS. Elle nécessite, par contre, la mise en rotation d'un cristal alors qu'aucune pièce mobile n'est nécessaire pour l'EDS. L'utilisation d'une technologie WDS dans un instrument portable de terrain nécessiterait de contrôler des mécanismes de déplacement très précis mais robustes aux chocs. C'est une contrainte très forte et les constructeurs ont tous fait le choix de l'EDS. Cette technologie permet par ailleurs une mesure rapide sur une large gamme d'énergie fonction de la tension du tube à rayons X. Un grand nombre d'éléments, dits « légers ou lourds » suivant leur numéro atomique, peuvent être analysés simultanément. Ces appareils analytiques portables sont utilisés dans de nombreux domaines du fait de leur polyvalence (Shandand Wendler, 2014 ; Todd and Chettle, 1994 ; Weindorf et al., 2008 ; Weindorf et al, 2013).

Lors de ce projet, trois appareils portables de marques différentes ont été utilisés. Le Niton GOLDD+ de Thermo Scientific (sociétés Fondis-Bioritech et Intermed), le XMET d'Oxford (Société Xpertis) et le Titan de Bruker (société Cipac) ont été mis à disposition à titre gracieux. Avec le pXRF Delta d'Olympus (non testé dans le cadre de ce projet), ces appareillages constituent un panorama complet de l'offre commerciale disponible en Nouvelle Calédonie.

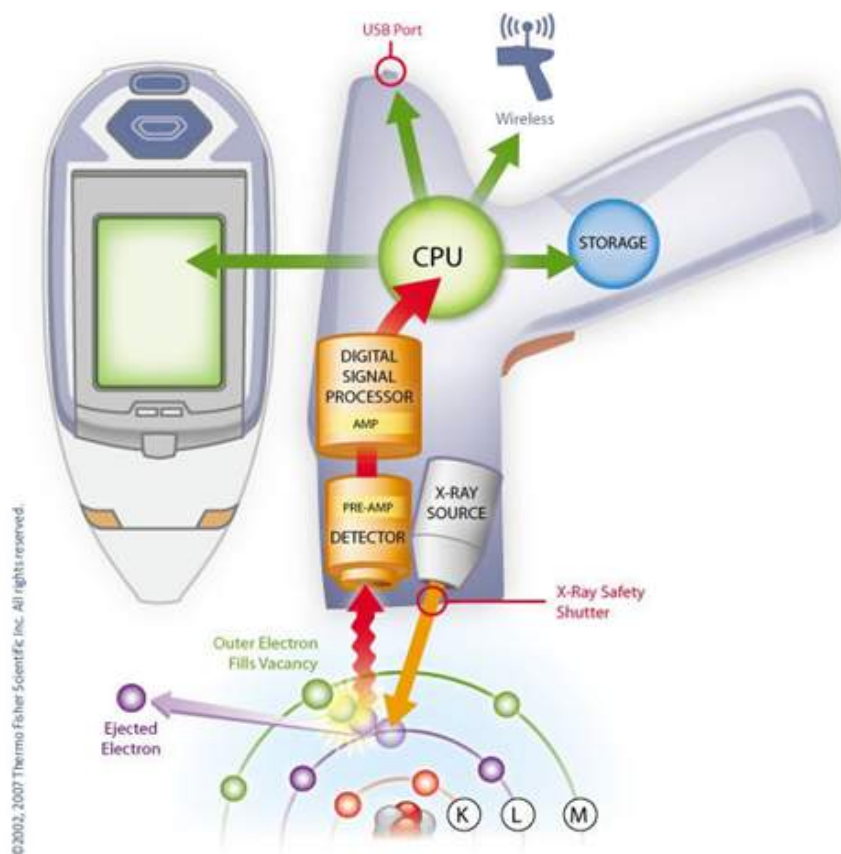


Figure 2 : Schéma du Niton Handheld XRF Analyzer, (source : Thermo Scientific)

La Figure 2 représente un schéma du Niton avec ses principaux éléments constitutifs (tube à rayons X, détecteur, processeur de traitement du signal, afficheur etc.).

Les caractéristiques des appareils sont très similaires (Tableau 1). Ils sont tous équipés d'un tube capable de fonctionner à des tensions élevées de 45 à 50 kV, permettant de mesurer les éléments les plus lourds. Leur gamme de détection multi élémentaire est également proche (environ 30 éléments). En revanche, les technologies des systèmes de détection, l'ergonomie matérielle et logicielle, ainsi que la mise en œuvre des algorithmes de quantification (FP, coefficients d'influence etc.) peuvent varier d'un fabricant à l'autre.

<b>Appareil</b>			
<b>Modèle</b>	Niton GOLDD+	XMET	Titan 800
<b>Nom usuel utilisé dans le rapport</b>	Niton	XMET	Titan
<b>Société</b>	INTERMED	XPERTIS	CIPAC
<b>Fabricant</b>	Thermo Scientific	Oxford Instrument	Bruker
<b>Métal de la cible (anticathode)</b>	Argent (Ag)	Rhodium (Rh)	Rhodium (Rh)
<b>Tension maxi du tube (kV)</b>	50	45	50
<b>Éléments détectables</b>	Mg - U	Mg - U	Mg - U
<b>Détecteur</b>	Geometrically Optimized Large Area Drift Detector (GOLDD+)	HR-SSD	Fast SDD™

Tableau 1 : Caractéristiques des appareils à rayon X portables, modifié de Gałuszka et al. (2015)

## 6. CALIBRATION DES INSTRUMENTS AU LABORATOIRE

Bien que les instruments soient configurés en usine, il est nécessaire de les calibrer afin d'obtenir les résultats les plus précis possibles. Cette étape est rendue d'autant plus nécessaire que les instruments sont, sur le terrain, protégés par des films de nature différente suivant les modèles. L'influence des films peut être plus ou moins importante selon le type de film et les gammes d'énergie mis en jeu pour mesurer les différents éléments d'intérêt. Le film aura une première influence sur le rayonnement X transmis (rayonnement primaire entre le tube à rayons X et l'échantillon) et une seconde sur le rayonnement reçu (rayonnement secondaire entre l'échantillon et le détecteur). Plus l'élément à analyser est léger, plus l'influence par le film est importante (Quiniou et Laperche, 2011).

Au laboratoire, lorsque l'échantillon est sec et pulvérisé (granulométrie inférieure à environ 100 µm), la calibration est une étape simple et totalement maîtrisée par les mineurs. Elle consiste à comparer, sur un lot d'étalons, les teneurs brutes pXRF aux teneurs de référence, généralement obtenues par XRF et parfois par ICP. Les étalons doivent être sélectionnés de telle sorte que les teneurs extrêmes englobent les teneurs possibles sur site.

Les contraintes terrain (ajout d'un film protecteur, contraintes de temps) rendent actuellement difficiles voire impossibles la mesure *in situ* des éléments légers. Dans ce contexte, un premier jeu de paramètres spécifique à l'analyse exclusifs des éléments lourds tels que le fer et le nickel a été déterminé au laboratoire pour chacun des instruments. Quel que soit l'instrument, la durée d'analyse est de 10 secondes.

Les instruments portables peuvent aussi s'avérer utiles pour analyser des éléments plus légers tels que le silicium ou le magnésium au laboratoire. Dans cet objectif, les films protecteurs peuvent être retirés sans que cela ne pose problème puisque les échantillons sont placés dans des capsules. Par contre, la durée d'analyse doit être augmentée. Dans le cadre de ce projet, la durée maximale a été fixée à 60 secondes pour chaque instrument.

Outre les durées de mesure, chaque instrument est configuré différemment selon que les éléments légers soient ou non mesurés. Le Tableau 2 indique les configurations pour chacun d'entre eux.

Appareil	Eléments lourds	Eléments légers
Niton	Mode mining Cu/Zn Film : Kapton Main filter : 10 secondes	Mode mining Cu/Zn Main filter : 10 secondes Light filter : 50 secondes
XMET	Mode : mining_fp Film : scotch Durée : 10 secondes	Mode : Mining_LE_FP Durée : 60 secondes
Titan	Mode : Ni-Co Ore Rock Film : sans Durée : 10 secondes	Mode : GeoChem Durée : 60 secondes

Tableau 2 : Configuration des instruments

## 6.1. BASE DE DONNEES

La base de données (Dimenc) est constituée de 14 étalons de latérites (LAT101 à LAT114) et de 13 étalons de saprolites (SAP201 à SAP213). Les teneurs extrêmes sont regroupées dans le Tableau 3 :

	Fe (%)	Ni (%)	Mg (%)	Si (%)	Cr (%)	Al (%)	Mn (%)	Ca (%)
Minimum	4,96	0,09	0,13	0,52	0,17	0,10	0,04	0,01
Maximum	53,96	3,29	22,26	31,55	3,54	12,75	4,10	0,43

Tableau 3 : Valeurs extrêmes des concentrations de la base d'étalons

La teneur maximale en nickel n'étant pas très élevée, il convient de rester prudent sur les conclusions à tirer lorsque la teneur compensée dépasse la limite de 3,29 % (échantillon hors gamme). A noter que cette remarque est valable quel que soit l'élément.

Les étalons se présentent sous la forme de poudre. Avant la mesure, ils ont tous été disposés dans des capsules fermées par un film Mylard® de 6 µm d'épaisseur (Figure 3).



Figure 3 : Montage des capsules

## 6.2. CALIBRATION DES ELEMENTS LOURD

### 6.2.1. REGRESSION SIMPLE

Les facteurs de calibration, appelés a et b pour la pente et l'intersection respectivement, sont obtenus par régression linéaire simple entre les valeurs de référence et les valeurs mesurées. Chaque point correspond à la moyenne de 3 à 4 mesures de 10 secondes. A titre d'exemple, la Figure 4 montre la droite de régression obtenue avec le Niton pour le fer ainsi que les paramètres de la droite de régression.  $R^2$  est le coefficient de détermination, plus il est proche de 1, plus le modèle linéaire est adapté.

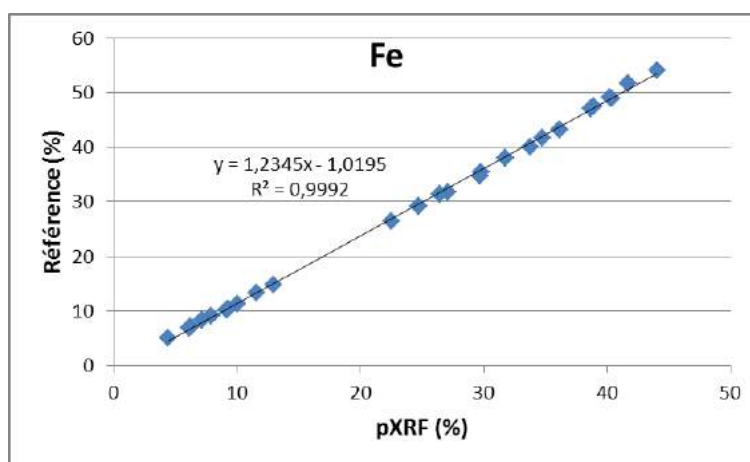


Figure 4 : Droite de régression – Niton (fer)

Avec le Titan et pour certains éléments avec les deux autres appareils, tous les points sont pratiquement alignés sur une droite (coefficient  $R^2$  proche de 1) et une seule calibration suffit. Dans les autres cas (nickel et cobalt avec le Niton et le XMET), deux droites de calibration, une pour les latérites et une pour les saprolites, sont nécessaires.

Elément	Niton (%)			XMET (%)			Titan (oxyde) (%)			
	a	b	$R^2$	a	b	$R^2$	a	b	$R^2$	
Cr	0,732	0,052	0,9943	0,726	-0,035	0,9914	1,040	-0,009	0,9944	
Mn	1,192	-0,034	0,9985	1,011	-0,023	0,9982	1,118	-0,015	0,9994	
Fe	1,235	-1,020	0,9992	1,039	-1,825	0,9989	1,079	0,352	0,9987	
Co	LAT	2,566	-0,229	0,7478	1,044	-0,071	0,9964	1,205	0,011	0,9878
	SAP	0,438	0,011	0,3463	0,560	0,010	0,672			
Ni	LAT	1,779	0,009	0,9757	1,110	0,072	0,9878	1,134	0,009	0,995
	SAP	1,355	0,052	0,9792	0,884	0,082	0,9824			
Zn	18547	-36,9	0,9674	18940	18,5	0,8823	11392	9,2	0,9094	

Tableau 4 : Facteurs de calibration – éléments lourds

Remarque : les analyses pour le Niton et le XMET sont exprimées en teneurs élémentaires tandis que pour le Titan les analyses sont exprimées en oxydes. La conversion de la teneur élémentaire vers la teneur de l'oxyde associé (et vice versa) est une simple multiplication (division) par un facteur (annexe D).

Le Titan donne, pour tous les éléments cités, des coefficients de détermination élevés sans qu'il soit nécessaire de faire une distinction entre latérite et saprolite. Les facteurs de détermination sont également élevés pour le Niton et le XMET sauf pour le cobalt dans les saprolites. Une distinction entre latérite et saprolite doit être faite pour ces deux instruments pour le nickel et le cobalt. Cette différence entre Titan d'une part et Niton/XMET d'autre part est très probablement due aux algorithmes de quantification.

La difficulté d'obtention d'une valeur correcte pour le cobalt, en particulier lorsque sa teneur est faible, est due au chevauchement de la raie du cobalt sur celle du fer. Une augmentation de la durée de mesure permettrait sans doute d'améliorer sa détection. Quoi qu'il en soit, pour cet élément, il s'agit avant tout d'un problème de traitement du signal (déconvolution ou autre).

## 6.2.2. REGRESSION MULTIPLE (NICKEL)

Dans le cas du nickel, la séparation (2 droites de calibrations distinctes) entre latérite et saprolite pour le Niton et le XMET donne des résultats satisfaisant. En réalité, ce n'est pas tant la distinction lithologique qui compte mais la quantité de fer. Lorsque qu'il est très majoritaire, les algorithmes FP (paramètres fondamentaux), mis en œuvre par le Niton et le XMET, ont probablement du mal à corriger un phénomène de fluorescence X secondaire. La fluorescence X secondaire se produit lorsqu'un élément (ici le nickel) émet un rayonnement capable d'exciter à nouveau un autre élément (ici le fer) présent dans l'échantillon. Dans notre cas, si le fer est très présent, la probabilité qu'il capte le rayonnement du nickel est importante. Les algorithmes FP/FA (paramètres fondamentaux /algorithme fondamental) prennent en compte cette fluorescence secondaire mais lorsqu'elle est très marquée, il est probable que la correction soit plus difficile à évaluer.

Pour vérifier qu'il s'agit bien d'un problème lié à la fluorescence X secondaire, il est possible de corriger la teneur en nickel en ajoutant un paramètre supplémentaire, en l'occurrence le fer, dans la loi de calibration. Cet ajout peut se faire de plusieurs manières mais les différents tests effectués ont montré que la meilleure correction est obtenue en partant de l'équation suivante :

### Équation 1

$$[Ni] = a \times [Ni_b] + b \times [Ni_b] \times [Fe_b] + c$$

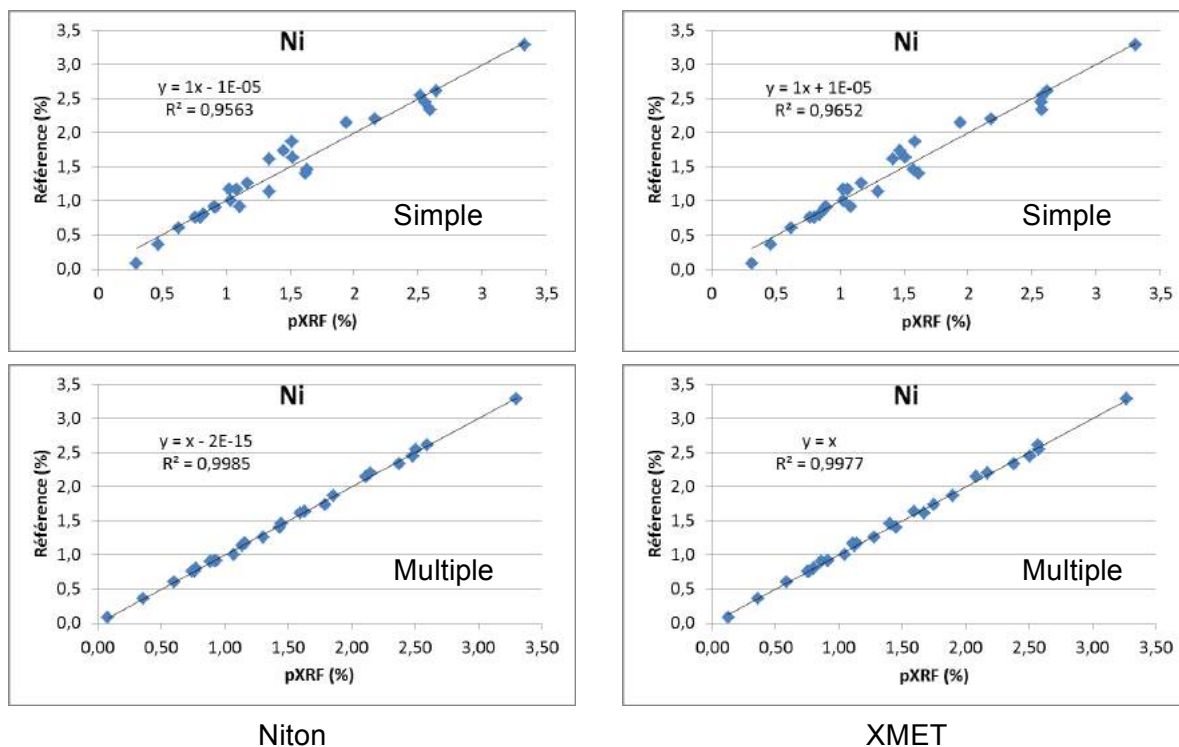
où  $[Ni]$  et  $[Ni_b]$  sont respectivement la teneur en nickel corrigée et la teneur en nickel mesurée,  $[Fe_b]$  la teneur en fer mesurée et a, b et c les paramètres de la régression multiple. Les valeurs obtenues pour les trois paramètres de la régression sont indiquées dans le Tableau 5.

	a	b	c
Niton	1,2166	0,0164	0,0068
XMET	0,7913	0,0077	0,0645

Tableau 5 : Régression multiple - facteurs de calibration du nickel

La Figure 5 montre les différences obtenues sur le nickel entre une régression simple et une régression multiple. L'amélioration est nettement visible lorsque le fer est pris en compte dans la compensation.





Niton

XMET

Figure 5 : Comparatif entre régression simple et régression multiple sur le nickel – Niton (gauche) et XMET (droite)

### 6.3. CALIBRATION DES ELEMENTS LEGERS

Un second jeu de calibration adapté à la mesure de certains éléments légers a été déterminé sur la même base d'étalons. Les trois appareils sont configurés sur une méthode de quantification basée sur le modèle FP.

Les résultats sont regroupés dans le Tableau 6. Pour simplifier, une séparation entre latérites et saprolites a été faite quel que soit l'élément bien que cela ne soit pas toujours justifié, en particulier pour le Niton qui donne une bonne linéarité sur toute la plage, en dehors du nickel (fluorescence X secondaire).

			Fe	Ni	Co	Mg	Si	Cr	Al	Mn	Ca	Zn
Niton	Lat	a	0,97	1,37	1,89	/	1,90	0,79	2,18	0,95	/	/
		b	-0,24	-0,06	-0,04	/	-0,20	0,05	0,87	-0,04	/	/
	Sap	a	0,91	1,14	/	/	1,53	0,85	/	0,81	/	/
		b	0,37	0,02	/	/	3,67	0,05	/	0,01	/	/
XMET	Lat	a	1,38	0,72	0,75	1,17	1,56	1,02	1,76	0,84	1,07	8066
		b	-38,53	-0,02	-0,09	-1,76	0,36	-0,37	0,61	-0,13	-0,06	90,0
	Sap	a	0,34	0,23	0,34	0,84	1,06	0,51	/	0,38	0,88	2833
		b	1,00	0,22	0,00	7,22	0,73	0,00	/	0,01	-0,10	24,9
Titan	Lat	a	0,93	0,84	1,67	/	1,63	1,28	1,74	0,93	0,90	7207
		b	-1,78	0,01	-0,08	/	0,02	-0,44	0,35	-0,04	-0,03	17,0
	Sap	a	0,83	0,67	0,84	3,49	1,53	0,69	/	0,73	0,98	7129
		b	-0,27	0,00	0,00	-2,58	1,22	0,02	/	0,01	-0,05	29,5

Tableau 6 : Facteurs de calibration – Eléments légers

## 7. RECHERCHE D'UNE METHODE DE COMPENSATION

Les premières missions de terrain se sont déroulées au cours du premier semestre 2015. L'objectif était alors triple : analyser plusieurs panneaux de latérites et saprolites avec les appareils pXRF pour tester plusieurs méthodes d'échantillonnage et se faire une première idée des dispersions obtenues sur le terrain, collecter quelques échantillons pour analyse granulométrique et une trentaine d'autres pour constituer une base représentative des terrains miniers. Cette dernière a par la suite été utilisée dans l'objectif de déterminer, au laboratoire, une méthode de compensation de la teneur en eau.

Ce chapitre reprend certaines parties du rapport intermédiaire d'avril 2016 (Laperche et al., 2016) et le complète avec l'ajout de quelques résultats complémentaires.

Au cours de ce chapitre, seront successivement décrits les échantillons collectés et les analyses XRF associées, les panneaux et les résultats de mesure pXRF *in situ* et les différentes méthodes de compensations de la teneur en eau testées au laboratoire.

### 7.1. MISSIONS TERRAIN - MESURES PXRF ET ECHANTILLONNAGE

#### 7.1.1. BILAN DES ECHANTILLONS COLLECTES SUR LE TERRAIN

Au total, 31 échantillons représentatifs ont été collectés lors de cette première phase de terrain (Tableau 7). Les quantités prélevées sont de 5 kg environ dans les latérites et de 7 kg dans les saprolites.

Après prélèvement, les échantillons ont été envoyés au laboratoire NiLAB pour être préparés (séchage et pulvérisation à 75 µm) et analysés par XRF (perle fondue). Le protocole mis en œuvre à NiLAB est le suivant :

- pesée des échantillons humides,
- séchage à l'étuve à 105°C jusqu'à poids constant,
- pesée des échantillons et calcul des humidités,
- concassage des échantillons à 3 mm,
- quartage des échantillons concassés,
- pulvérisation d'un lot de 1 kg de chaque échantillon,
- récupération du reliquat concassé à 3 mm (stockage de l'échantillon en l'état),
- minéralisation d'un aliquote de chaque échantillon pulvérisé pour être analysé par XRF et pour déterminer la perte au feu (PAF),
- récupération du reste des échantillons pulvérisés (stockage des échantillons en l'état).

Nom	Litho	Faciès	Nom	Litho	Faciès
MIS1-C2	LAT		MIS6-1-C2	LAT	
MIS1-C3	LAT		MIS6-2-C1A	SAP	
MIS2-C1	SAP	HzB4	MIS7	SAP	
MIS2-C2	SAP	DuB5	MIS8-C1	SAP	DuN3
MIS2-C3	SAP	DuB3	MIS8-C2	LAT	Jaune
MIS2-C4	SAP	DuB4	MIS8-C3	SAP	DuN4-5

MIS2-C5	SAP	DuB2	MIS8-C4	LAT	Jaune
MIS2-C6	SAP	HzB5	MIS8-C5	SAP	DuN5
MIS2-C7	SAP	HzB2	MIS8-C6	SAP	DuN2
MIS2-C8	SAP	HzB3	MIS9-C1	SAP	HzN5
MIS3-C1	SAP	DuN3	MIS9-C2	SAP	HzN3
MIS4-C1	SAP	HzI1	MIS9-C3	SAP	HzN4
MIS4-C2	SAP	HzI4	MIS9-C4	SAP	HzN2
MIS5-C1	SAP	HzI2	MIS10-C1	SAP	DuN4
MIS5-C2	SAP	HzI5	MIS11-C1	SAP	Jaune
MIS6-1-C1A	LAT				

Tableau 7 : Identification des différents faciès latéritiques et saprolitiques collectés en 2015

Les éléments analysés par XRF sont : Ni, Co, Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Mg ( $\text{MgO}$ ), Si ( $\text{SiO}_2$ ), Cr ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Al ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Mn ( $\text{MnO}$ ), Ca ( $\text{CaO}$ ), Cu ( $\text{CuO}$ ) et Zn ( $\text{ZnO}$ ). Les résultats des analyses chimiques des échantillons envoyés à NiLAB (31) sont rassemblés dans le Tableau 8.

N°	Nom	Litho	Ni	Co	Fe2O3	MnO	SiO2	Cr2O3	Al2O3	MnO	CaO	CuO	ZnO	PAF%	H%	D
1	MIS1-C2	LAT	1,111	0,118	67,878	0,544	2,23	3,141	8,672	1,135	0,014	143	486	13,8	43,6	3,47
1bis	MIS1-C2	LAT	1,13	0,124	68,91	0,63	2,36	3,12	8,54	1,16	0,05	164	504	/	/	3,47
2	MIS1-C3	LAT	1,337	0,087	70,744	0,516	2,17	3,536	6,552	1,051	0,002	99	563	13,4	45,1	3,29
3	MIS2-C1	H2B4	0,49	0,02	15,2	2,47	45,4	0,65	0,95	0,22	0,04	12	101	12,5	36,3	2,46
4	MIS2-C2	DuB5	2,95	0,05	31,7	16,4	34,5	1,79	0,36	0,40	0,02	28	200	11,4	43,6	2,71
5	MIS2-C3	DuB3	2,26	0,05	11,3	30,3	41,4	0,68	0,31	0,15	0,03	18	95	13,1	27,7	2,34
6	MIS2-C4	DuB4	2,24	0,04	19,5	25,7	37,9	1,32	0,29	0,25	0,02	20	144	12,9	40,6	2,49
7	MIS2-C5	DuB2	0,60	0,01	9,2	34,6	41,1	0,42	0,64	0,13	0,03	10	51	13,5	16,9	2,46
8	MIS2-C6	H2B5	0,69	0,03	21,5	17,5	46,4	0,96	1,23	0,31	0,05	16	132	11,2	48,0	2,40
9	MIS2-C7	H2B2	0,26	0,01	8,4	33,2	43,8	0,41	0,57	0,12	0,03	8	49	13,5	14,3	2,50
10	MIS2-C8	H2B3	0,47	0,02	13,4	25,8	46,1	0,70	0,92	0,17	0,12	12	87	12,1	29,3	2,42
11	MIS3-C1	DuN3	2,71	0,03	12,4	29,8	39,8	0,40	0,33	0,18	0,03	20	86	13,2	31,6	2,53
12	MIS4-C1	H2I1	0,24	0,01	8,0	41,4	40,3	0,39	0,49	0,11	0,39	9	45	9,0	1,0	2,8
13	MIS4-C2	H2I4	1,29	0,02	11,7	27,1	46,7	0,61	0,73	0,17	0,17	14	72	11,1	16,5	2,58
14	MIS5-C1	H2I2	1,83	0,01	9,4	33,2	43,0	0,46	0,67	0,13	0,27	15	58	10,7	6,5	2,59
15	MIS5-C2	H2I5	2,81	0,11	19,6	21,9	38,9	1,21	1,65	0,29	0,28	23	173	11,7	39,9	2,27
16	MIS6-1-C1A	LAT	1,32	0,17	36,4	15,3	31,7	2,22	3,00	0,73	0,07	27	529	9,7	40,2	2,57
16bis	MIS6-1-C1A	LAT	1,31	0,17	34,9	15,1	31,0	2,17	2,86	0,74	0,09	/	465	/	/	2,57
17	MIS6-1-C2	LAT	1,17	0,13	29,7	19,1	34,8	2,04	2,50	0,55	0,15	21	468	9,5	33,8	2,67
17bis	MIS6-1-C2	LAT	1,18	0,13	29,0	18,8	34,5	2,03	2,39	0,55	0,18	/	419	/	/	2,67
18	MIS6-2-C1A	SAP	2,00	0,03	16,1	23,7	46,3	0,84	1,33	0,23	0,38	44	144	8,5	28,5	2,72
19	MIS7	SAP	3,46	0,06	10,5	21,1	53,8	0,48	0,40	0,14	0,04	27	124	9,5	15,0	2,58
19bis	MIS7	SAP	3,82	0,07	14,7	21,0	47,9	0,63	0,49	0,22	0,09	/	147	/	/	2,58
20	MIS8-C1	DuN3	2,25	0,03	6,7	24,9	55,4	0,14	0,03	0,08	0,01	18	92	10,6	8,4	2,43
21	MIS8-C2	LAT-J	1,17	0,12	74,3	1,6	3,1	6,23	1,08	1,16	0,00	40	873	11,2	45,2	3,68
22	MIS8-C3	DuN4-5	2,10	0,15	21,0	18,5	45,2	1,83	0,33	0,28	0,00	22	414	10,2	16,7	2,80
22bis	MIS8-C3	DuN4-5	2,06	0,16	24,5	16,7	43,4	2,19	0,36	0,35	0,02	/	382	/	/	2,80
23	MIS8-C4	LAT-J	1,03	0,05	72,2	1,1	7,8	4,81	0,83	1,20	0,00	30	523	10,8	47,6	3,25
24	MIS8-C5	DuN5	1,24	0,22	38,6	5,0	43,1	4,42	0,68	0,52	0,00	28	605	6,5	40,1	3,03
25	MIS8-C6	DuN2	3,63	0,09	8,4	31,2	42,1	0,25	0,06	0,10	0,01	25	165	13,4	10,4	2,47
26	MIS9-C1	H2N5	1,79	0,10	38,7	9,8	37,1	1,55	1,38	0,54	0,10	37	298	9,2	46,3	2,96
27	MIS9-C2	H2N3	2,92	0,06	15,0	23,5	45,0	0,75	0,62	0,20	0,03	24	138	11,1	29,3	2,5
28	MIS9-C3	H2N4	2,55	0,08	26,9	13,8	44,0	1,21	1,04	0,38	0,04	28	208	9,4	42,4	2,73
29	MIS9-C4	H2N2	2,92	0,02	12,3	29,5	41,6	0,61	0,47	0,16	0,07	23	79	11,7	19,1	2,5
30	MIS10-C1	DuN4	2,18	0,16	11,1	16,3	60,3	0,95	0,13	0,14	0,01	20	1110	8,4	33,9	2,54
31	MIS11-C1	LAT-J	1,90	0,33	75,7	0,9	2,8	3,43	2,47	1,79	0,01	86	817	11,6	46,5	3,24

Tableau 8 : Résultats des analyses NiLAB, les résultats sont exprimés en %

Les teneurs varient de 0,27% à 3,36% pour le nickel et de 6,7% à 75,7% pour l'oxyde de fer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En parallèle, cinq analyses comparatives ont été faites à la Dimenc par ICP (Tableau 8, cf. suffixe bis). Bien qu'issues de la même souche, les deux analyses de l'échantillon MIS7 (n° 19) montrent des différences notables au niveau du nickel et du fer, preuve que même une analyse de référence n'est pas toujours exempte d'erreurs (préparation, sous-échantillonnage, quartage, minéralisation, analyse, opérateur, inversion etc.).

Outre les teneurs élémentaires, le tableau fournit les pertes au feu (PAF), l'humidité de l'échantillon lors de son prélèvement ainsi que sa densité mesurée par la méthode du pycnomètre. La densité est un paramètre d'entrée du modèle d'échantillonnage (Chap. 11).

Les deux premiers résultats (PAF et humidité) ont été produits par NiLAB, le troisième (densité) par le laboratoire PPME.

### 7.1.2. ANALYSE pXRF DE QUELQUES PANNEAUX

Les fronts ont été échantillonnés en favorisant la méthode utilisée par les mineurs lorsqu'elle existe. Sans protocole propre à la mine, un ou des protocoles d'échantillonnage ont été appliqués par l'équipe du projet.

Pour chaque front, les résultats d'analyse, pXRF sur front, pXRF dans les sacs et pXRF en laboratoire (cupules) sont regroupés dans un tableau. Seules les analyses sur cupules (résultats en gras) sont directement comparables avec ceux de NiLAB (référence), les autres n'ayant pas, à ce stade, été corrigés de la teneur en eau. L'objectif est ici de quantifier sur quelques exemples les biais par rapport aux teneurs de référence, biais dus à la mesure locale (teneur en eau, surface de l'échantillon, granulométrie etc.) et à l'échantillonnage.

Les deux appareils, Niton et XMET, ont été configurés sur une durée de mesure de 10 s. Le Niton est protégé par un film Kapton® et le XMET par du Scotch®.

#### 7.1.2.1. Front n°1 (MIS1)

Sur le front n°1, les protocoles appliqués ont été définis par l'équipe du projet. Le front sélectionné est un panneau de 5 m sur 2,5 m (Figure 6).

Description du panneau : carré de latérite de transition rouge, jaunâtre à brunâtre avec des alternances ~5 cm de liserés d'oxyde de fer rougeâtre, lits jaunes et lits à oxyde de Mn/Co (parfois rouge, parfois noir). Présence de quelques plans de faille à oxyde de Mn/Co. Sur la droite du carré probable présence d'un filon à minéral blanc. Présence aussi de phyllite et chromite (faible) plutôt à faciès harzburgitique.

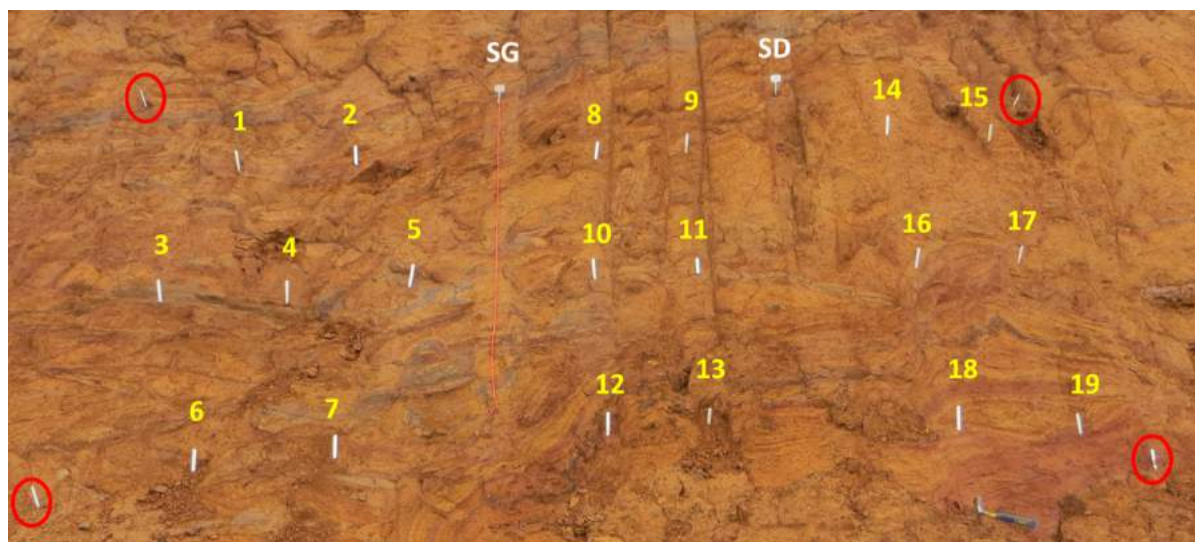


Figure 6 : Points de prélèvements sur le front n°1 pour les différents prélèvements (les cercles rouges visualisent le panneau échantillonné, en jaune les 19 points de prélèvements, SG : saignée de gauche et SD : saignée de droite)

Pour le premier échantillonnage, 19 points de mesure ont été répartis de façon plus ou moins régulière sur l'ensemble du panneau (Figure 6). Chacun de ces 19 points a ensuite été mesuré par pXRF avant d'être échantillonné par grappillage. La masse finale de

l'échantillon composite (MIS1-C1) est de 4,3 kg. Cet échantillon a été homogénéisé puis 10 mesures pXRF ont de nouveau été réalisées directement dans le sac. Cet échantillon a ensuite été transmis à NiLAB pour une analyse granulométrique uniquement.

Les échantillonnages suivants ont été faits le long de 2 saignées (SD et SG) de haut en bas du panneau (Figure 6). Huit mesures par pXRF ont été réalisées tous les 25 cm le long de chacune des saignées (Figure 7). Un prélèvement par grappillage a ensuite été entrepris sur chaque saignée et sur chaque point afin de composer 2 échantillons d'un peu plus de 5 kg (MIS1-C2 et MIS1-C3). Chaque échantillon composite a ensuite été homogénéisé puis 10 mesures pXRF ont été réalisées dans les sacs. Les 2 échantillons ont été transmis à NiLAB pour être analysés par XRF. La teneur en eau de l'échantillon MIS1-C2 est de 43,6%, celle de l'échantillon MIS1-C3 est de 45,1%.



Figure 7 : Points de mesures (8) par pXRF le long de la saignée puis prélèvement par grappillage le long de la saignée du front n°1

		Ni (%)			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)				
		Référence NiLAB	Mesure pXRF		Référence NiLAB	Mesure pXRF			
			Moyenne	σ		Moyenne	σ		
Front	Niton	Non mesuré	0,77	0,26	Non mesuré	47,53	3,46		
	XMET		1,11	0,29		56,13	5,03		
Sac (MIS1-C1)	Niton		0,88	0,06		48,49	1,38		
	XMET		0,93	0,11		53,07	3,45		
Saignée gauche	Niton		1,11	0,72		0,29	67,90	47,30	3,44
	XMET			0,88		0,34		57,38	3,24
Sac (MIS1-C2)	Niton			0,70		0,08		46,26	1,74
	XMET			0,76		0,21		49,13	4,45
cupules	Niton	<b>1,16</b>		/	<b>71,34</b>	/			
	XMET	<b>1,16</b>		/	<b>70,50</b>	/			
	Titan	<b>1,10</b>		/	<b>72,61</b>	/			
Saignée droite	Niton	1,34		0,80	0,07	70,70		47,28	3,82
	XMET			1,11	0,22			57,62	2,29
Sac (MIS1-C3)	Niton		0,82	0,09	46,58		2,55		
	XMET		0,86	0,17	50,42		5,75		
cupules	Niton		<b>1,32</b>	/	<b>73,27</b>		/		
	XMET		<b>1,71</b>	/	<b>73,60</b>		/		
	Titan		<b>1,37</b>	/	<b>72,22</b>		/		

Tableau 9 : Résultats des analyses pXRF sur le front n°1

#### 7.1.2.2. Front n°2 (MIS3)

Sur le front n°2, le protocole appliqué a été défini par les mineurs et complété par l'équipe du projet. Le front sélectionné est un panneau de 3 m sur 2 m (Figure 8).

Description du panneau : Faciès à dunité dominante avec un réseau de serpentine noire très fin correspondant au faciès « DU altéré 3 » et localement « DU altéré 2 ». Présence de quelques plans serpentinisés sur l'altéré 2. Le bas du panneau correspond à un faciès « DU 5 » et présence de zones plus indurées correspondant à un faciès « DU 4 ».

Les mineurs ont fait 6 prélèvements sur l'ensemble du panneau en tenant compte de la proportion visuelle de chaque faciès : 70 % d'induré (50 % de DU3 et 20 % de DU2) et 30 % de terreux (20 % de DU5 et 10 % de DU4) (Figure 8).



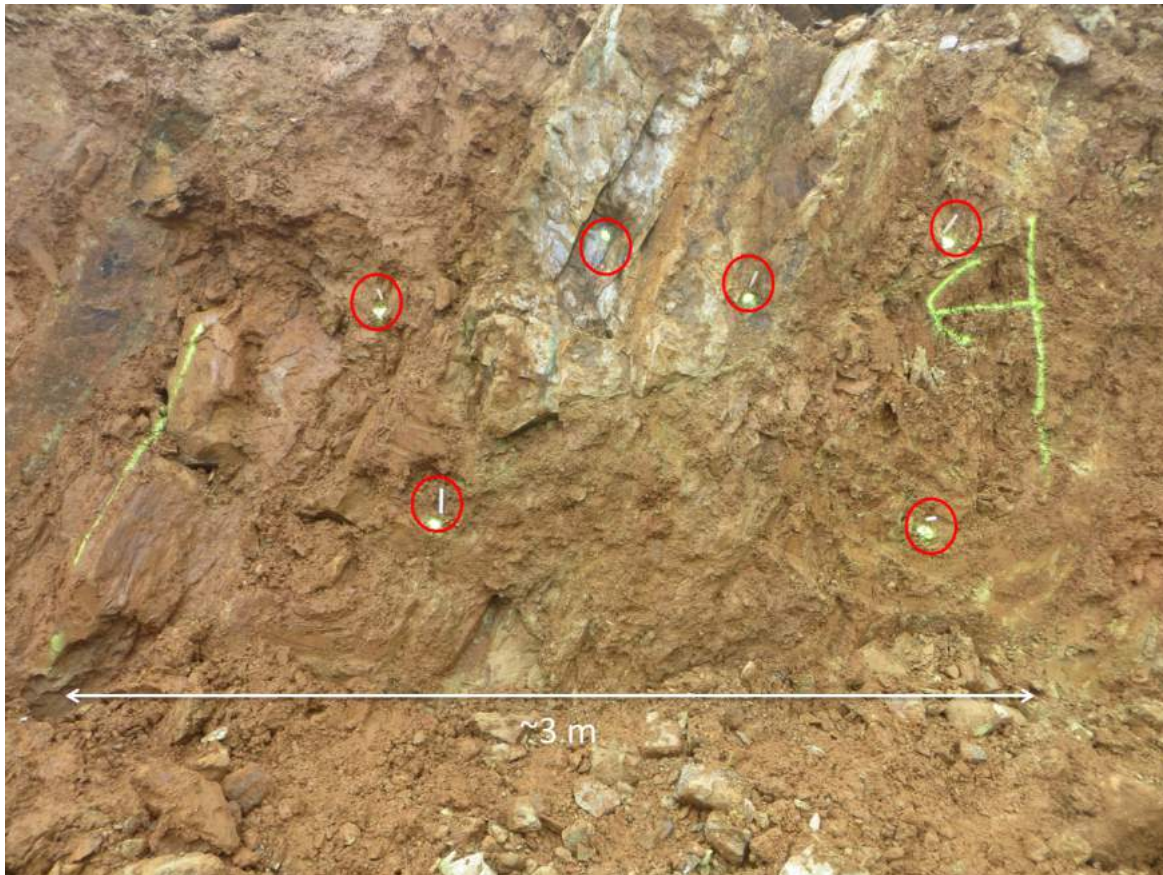


Figure 8 : Points de prélèvements sur le front n°2 par les mineurs

Dans un second temps, le panneau a été ré-échantillonné par l'équipe du projet. Le nombre de points de mesures a été porté de 6 à 10 (Figure 9), les points 2, 3, 4 et 9 sont communs entre les 2 séries. Après avoir mesuré au pXRF l'ensemble des points, un grappillage a été réalisé en respectant la proportion visuelle des différents faciès rencontrés soit 10 % de DU4, 20 % de DU5, 20 % de DU2 et 50 % de DU3. Chaque faciès a été prélevé séparément et homogénéisé avant d'être de nouveau analysé par XRF (5 mesures, XMET uniquement). La masse de l'échantillon total (MIS3-C1) est d'environ 10 kg et sa teneur en eau est de 31,64 %.



Figure 9 : Points de prélèvement sur le front n°2 par l'équipe du projet

		Ni (%)			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		
		Référence NiLAB	Mesure pXRF		Référence NiLAB	Mesure pXRF	
			Moyenne	$\sigma$		Moyenne	$\sigma$
Front (MIS3-1C1)	Niton	2,71	2,26	0,63	12,40	8,86	5,23
	XMET		2,52	1,20		9,92	7,01
Sac (Du2)	XMET		1,56	1,62		4,87	1,50
Sac (Du3)	XMET		2,43	0,21		9,25	0,65
Sac (Du4)	XMET		2,20	0,73		24,60	14,82
Sac (Du5)	XMET		2,95	0,25		20,56	2,02
cupules	Niton		<b>2,79</b>	/		<b>12,97</b>	/
	XMET		<b>3,41</b>	/		<b>13,4</b>	/
	Titan		<b>2,60</b>	/		<b>12,47</b>	/

Tableau 10 : Résultats des analyses pXRF sur le front n°2

Remarque : dispersion très forte en particulier sur le Du2 et Du4.

#### 7.1.2.3. Front n°3 (MIS6-1)

Sur le front n°3, le protocole appliqué a été défini par les mineurs et complété par l'équipe du projet. Le front sélectionné est un panneau de 3,6 m sur 2 m (Figure 11).

Description du panneau : Faciès à harzburgitique normal assez altéré. Passant de la saprolite terreuse à la latérite de transition puis à de la latérite jaune. Présente de « talk/bastite » dans la saprolite. A la base du panneau se trouve une brèche très riche en garnièrite (Figure 10).



Figure 10 : Présence de Garnièrite à la base du front n°3

Les mineurs ont fait 8 prélèvements sur l'ensemble du panneau en suivant plus ou moins la forme d'un M (Figure 11), sans tenir compte *a priori* des faciès rencontrés sur le panneau. Avant prélèvement, une mesure avec un pXRF a été faite par les mineurs au niveau de chaque point. Le prélèvement a été fait par grappillage au niveau des 8 points pour une masse totale d'environ 5 kg.

Le même protocole de mesure a été appliqué par l'équipe du projet, par contre les masses prélevées ont été doublées afin d'obtenir un échantillon de 9 kg. Celui-ci a ensuite été homogénéisé et séparé en 2 lots, MIS6-1-C1A (chimie) et MIS6-1-C1B (granulométrie). 5 mesures pXRF ont été faites sur les 2 lots (A et B), directement dans les sacs. La teneur en eau de l'échantillon MIS6-1-C1A est de 40,2%, celle de MIS6-1-C1B de 41%.

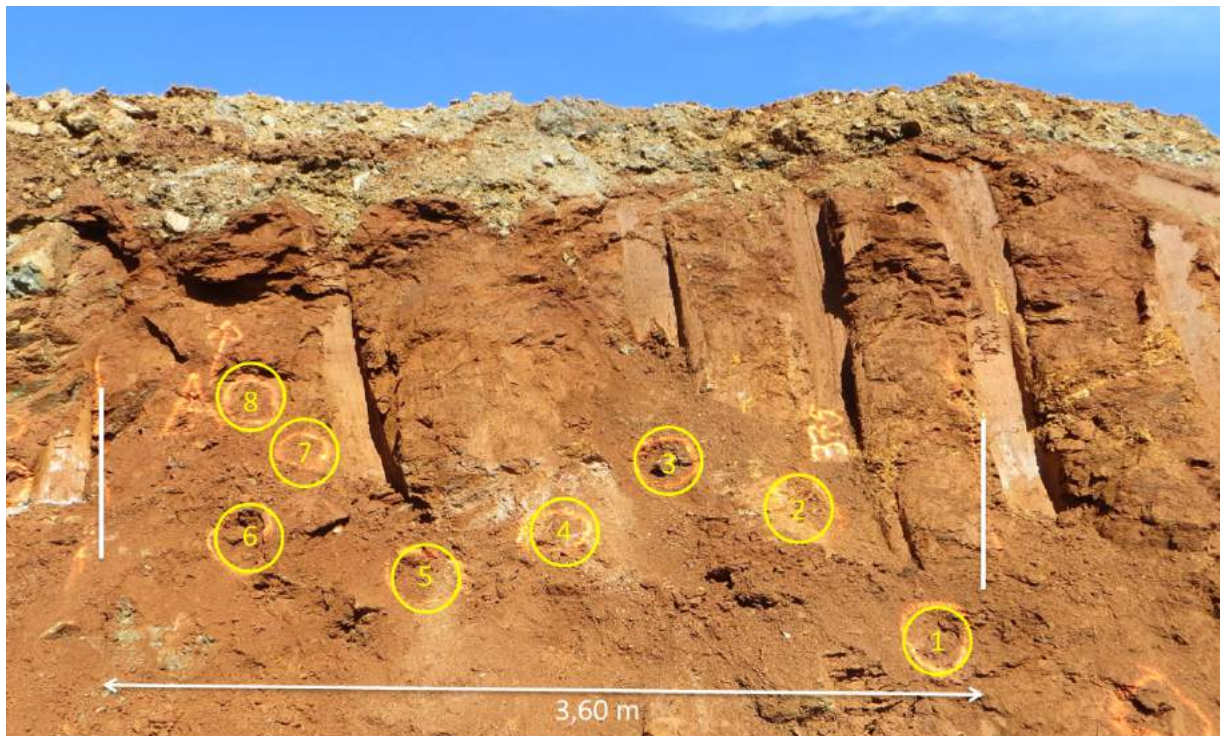


Figure 11 : Points de prélèvements sur le front n°3 par les mineurs

Ce même panneau a de nouveau été échantillonné par l'équipe du projet en gardant le même nombre de points de mesure et de prélèvements (MIS6-1-C2). Les points sélectionnés (1b à 8b) correspondent aux différents faciès rencontrés sur le panneau en respectant la proportion visuelle de chaque faciès (Figure 12). La masse totale d'échantillon grappillé est d'environ 10 kg, sa teneur en eau est de 33,8%.

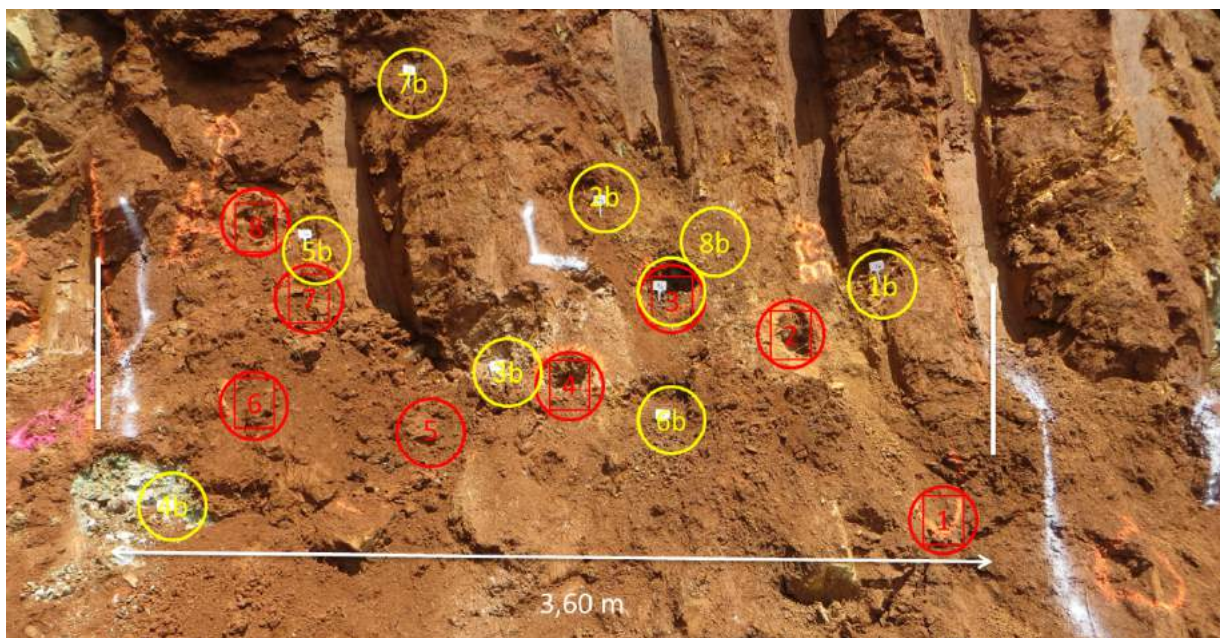


Figure 12 : Comparaison du protocole des mineurs (cercle rouge) et du protocole de l'équipe du projet (cercle jaune) sur le front n°3

		Ni (%)			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)				
		Référence NiLAB	Mesure pXRF		Référence NiLAB	Mesure pXRF			
			Moyenne	σ		Moyenne	σ		
Front (a)	Niton	1,32	1,00	0,22	36,41	33,56	6,07		
	XMET		1,34	0,55		43,38	8,23		
Sac	Niton		0,64	0,03		27,41	3,90		
	XMET		1,19	0,46		24,75	6,47		
cupules	Niton		<b>1,46</b>	/		<b>36,54</b>	/		
	XMET		<b>1,37</b>	/		<b>37,7</b>	/		
	Titan		<b>1,19</b>	/		<b>34,51</b>	/		
Front (b)	Niton		1,17	/		/	29,68	/	/
	XMET			/		/		/	/
Sac	Niton	0,64		0,06	25,10	1,80			
	XMET	1,23		0,26	27,78	4,14			
cupules	Niton	<b>1,34</b>		/	<b>29,23</b>	/			
	XMET	<b>1,26</b>		/	<b>30,60</b>	/			
	Titan	<b>1,08</b>		/	<b>27,87</b>	/			

Tableau 11 : Résultats des analyses pXRF sur le front n°3

### 7.1.3. FRONT N°4 (MIS6-2)

Sur le front n°4, le protocole appliqué a été défini par les mineurs et l'équipe du projet a suivi le même protocole (faute de temps, un second protocole n'a pu être appliqué). Le front sélectionné est un panneau de 3,4 m sur 2 m (Figure 13).

Description du panneau : Faciès à harzburgitique avec veinules de serpentine noire (faciès normal). Présence importante de garniérite sur l'ensemble du panneau. La saprolite présente une croûte et correspondrait à de l'altéré 3 à 4. La répartition est la suivante : 30 % d'altéré 3, 30 % d'altéré 4 et 40 % d'altéré 5, voire latérite de transition/latérite jaune. Du talc a par ailleurs été identifié sur le panneau.

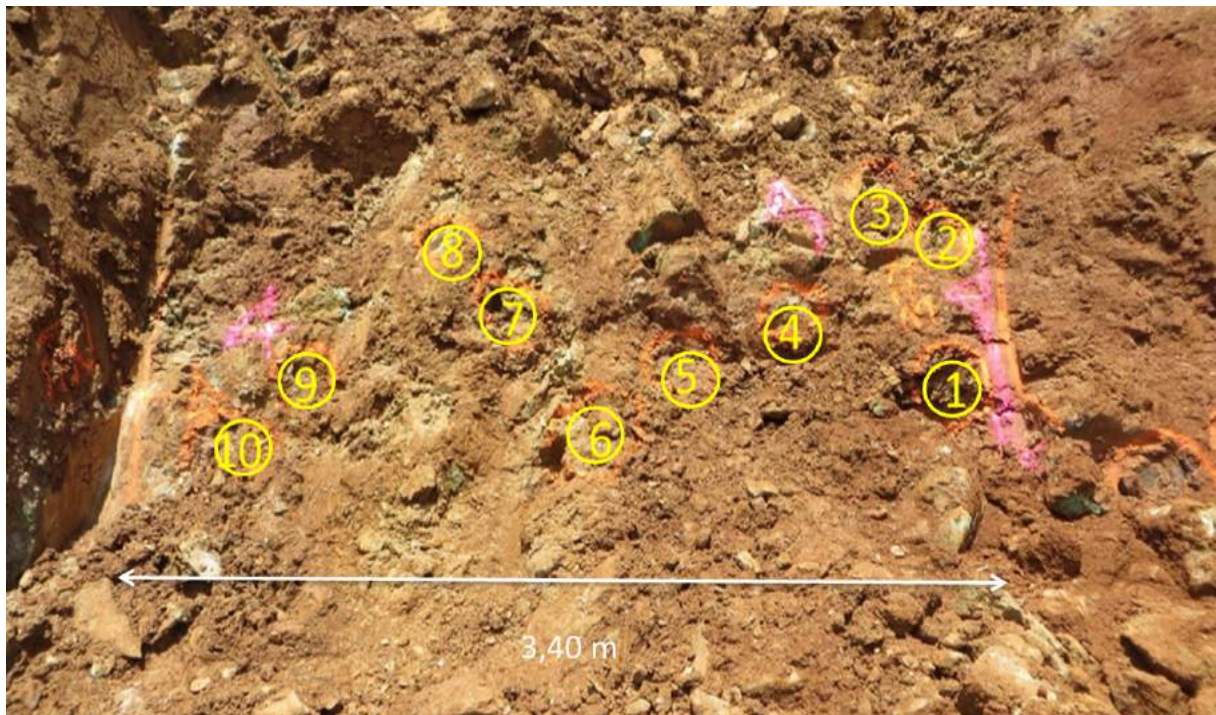


Figure 13 : Points de prélèvements sur le front n°4 par les mineurs et l'équipe du projet

Les mineurs ont identifié 10 points de prélèvements sur l'ensemble du panneau en suivant la forme d'un M, *a priori* sans tenir compte des faciès rencontrés sur le panneau. Chaque position a ensuite été mesurée au pXRF avant d'être échantillonnée par grappillage. La masse totale du prélèvement est d'environ 5 kg.

Le même protocole de mesure a ensuite été appliqué par l'équipe du projet, par contre les masses prélevées ont été doublées pour obtenir, au final, un échantillon d'environ 10 kg. Celui-ci a ensuite été homogénéisé et séparé en 2 lots, MIS6-2-C1A (analyse chimique) et MIS6-2-C1B (analyse granulométrique). La teneur en eau de l'échantillon MIS6-2-C1A est de 28,5 %, celle de MIS6-2-C1B de 29,5 %.

		Ni (%)			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		
		Référence NiLAB	Mesure pXRF		Référence NiLAB	Mesure pXRF	
			Moyenne	σ		Moyenne	σ
Front	Niton	2,00	1,64	0,50	16,10	18,89	6,20
	XMET		2,24	0,55		23,55	8,80
cupules	Niton		<b>2,08</b>	/		<b>16,76</b>	/
	XMET		<b>2,00</b>	/		<b>16,40</b>	/
	Titan		<b>1,88</b>	/		<b>15,35</b>	/

Tableau 12 : Résultats des analyses pXRF sur le front n°4

### 7.1.3.1. Front n°5 (MIS7)

Sur le front n°5, le protocole appliqué a été défini par l'équipe scientifique du programme en concertation avec les mineurs. Le front sélectionné est un panneau de 4 à 5 m sur 4 m (Figure 14 et Figure 15). La partie droite du panneau étant une veine stérile, aucun prélèvement n'a été réalisé sur cette zone.

Description du panneau : Panneau composé d'harzburgite principale avec un peu de dunité sur la partie gauche. Gradient d'altération allant de droite à gauche se terminant par une brèche à garnièrite. Sur la droite, altération de type boulder avec des zones saines au cœur des boulders. Pour l'ensemble, le faciès est normal avec une altération allant de 1 à 5.

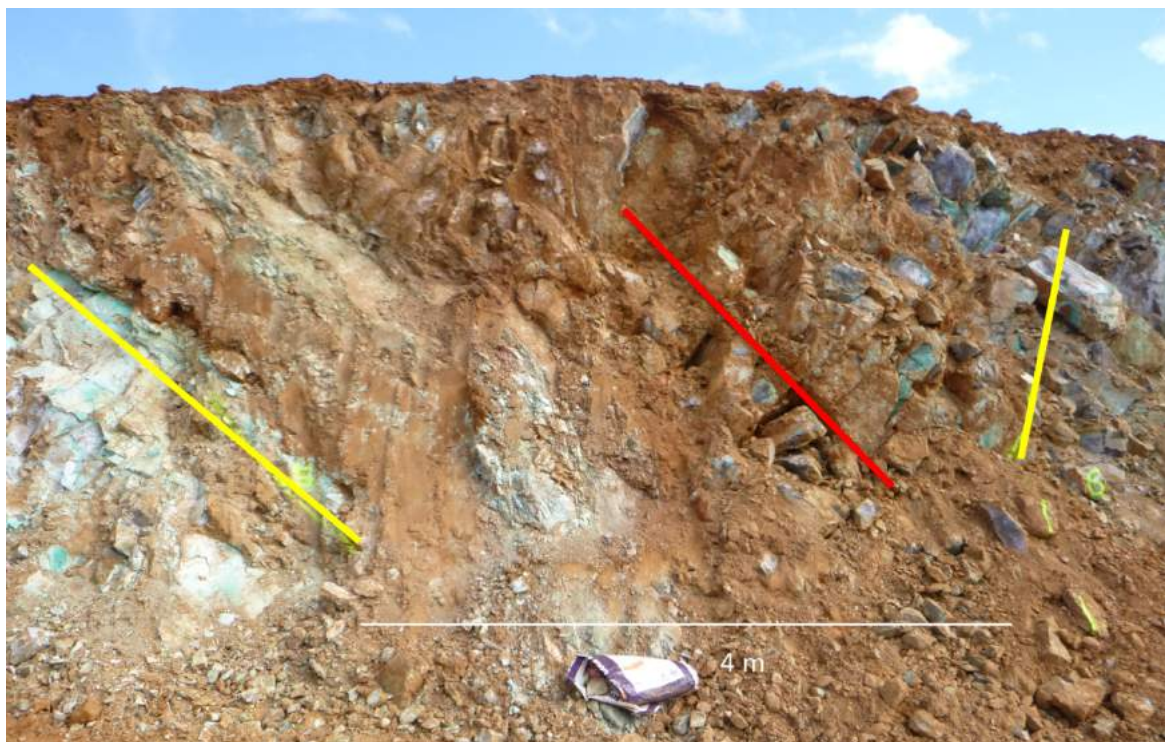


Figure 14 : Front n°5 dans son ensemble, la zone de gauche est la zone de prélèvement et la zone de droite est stérile



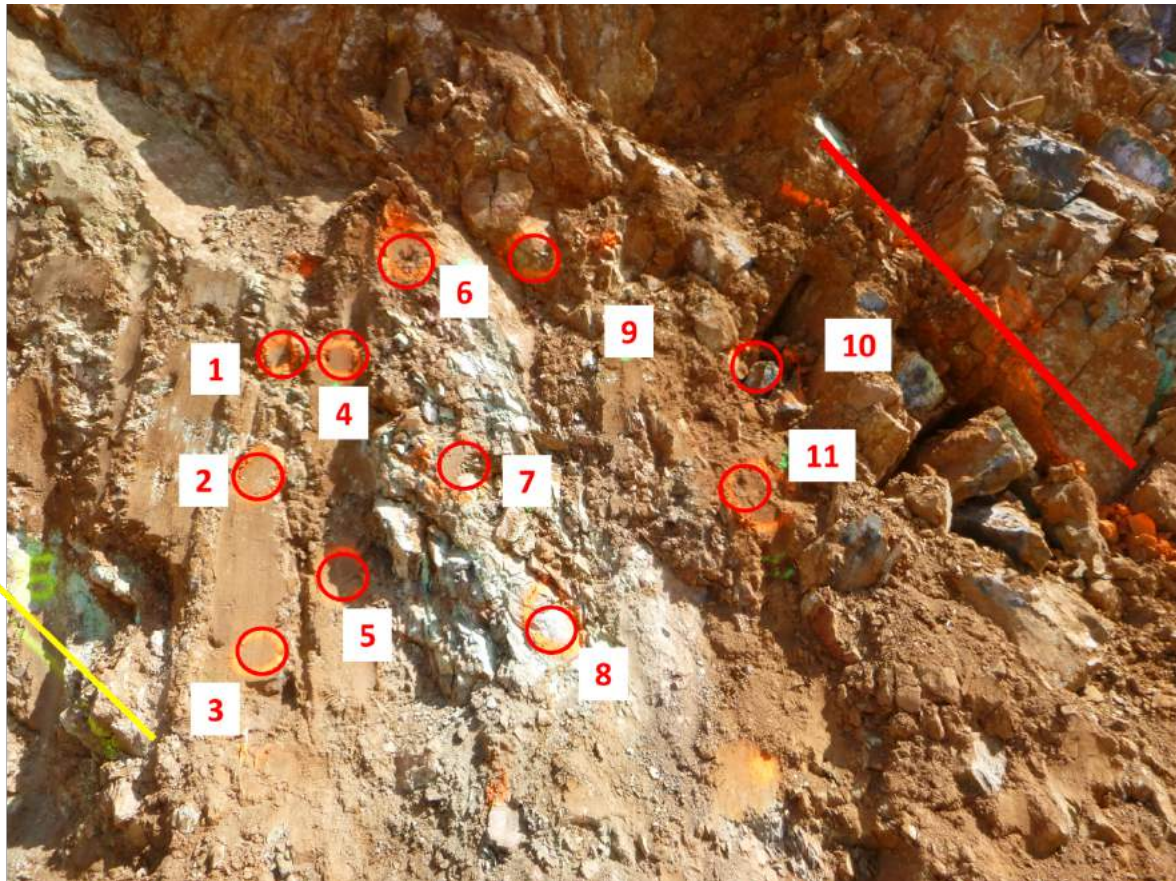


Figure 15 : Zoom sur la zone de prélèvement du Front n°5

Au total, 11 points de mesure, répartis sur l'ensemble du panneau, ont été identifiés et mesurés au pXRF. Un prélèvement par grappillage a été fait sur l'ensemble des 11 points pour obtenir un échantillon d'environ 5 kg (MIS7). L'échantillon a été homogénéisé puis 6 mesures pXRF ont été réalisées à différents endroits du sac. L'humidité de cet échantillon est de 15,0 %.

		Ni (%)			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		
		Référence NiLAB (Dimenc)	Mesure pXRF		Référence NiLAB (Dimenc)	Mesure pXRF	
			Moyenne	σ		Moyenne	σ
Front	Niton	3,46 (3,82)	3,73	0,60	10,50 (14,70)	13,97	6,49
	XMET		4,79	1,43		13,27	6,59
Sac	Niton		3,19	0,37		14,97	4,67
	XMET		3,56	0,87		15,81	3,46
Cupule	Niton		<b>3,94</b>	/		<b>15,39</b>	/
	XMET		<b>3,89</b>	/		<b>14,70</b>	/
	Titan		<b>3,80</b>	/		<b>14,91</b>	/

Tableau 13 : Résultats des analyses pXRF sur le front n°5

#### 7.1.4. COMPLEMENT D'ANALYSE (MESURES PXRF DANS DES SACS UNIQUEMENT)

Outre les 5 fronts décrits précédemment, 12 autres échantillons ont été prélevés et mesurés directement dans les sacs (5 à 8 mesures par sac). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 14.

Les valeurs ne sont pas compensées de la teneur en eau et comme précédemment, elles ne sont pas comparables avec les données de référence.

Mis à part l'échantillon MIS8-C6, toutes les valeurs moyennes sont inférieures aux valeurs de référence. L'échantillon MIS8-C6 est hors gamme puisque sa teneur en nickel (3,63 %) est supérieure à la teneur maximale de la base (3,29 %).

		Ni (%)			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		
		Référence	Mesure pXRF		Référence	Mesure pXRF	
			Moyenne	σ		Moyenne	σ
MIS8-C1 (DN3)	Niton	2,25	2,15	0,40	6,68	6,68	1,04
	XMET		2,00	0,49		6,34	2,80
MIS8-C2 (LAT)	Niton	1,17	0,76	0,05	74,28	50,35	1,87
	XMET		0,73	0,15		52,64	6,30
MIS8-C3 (DN4-5)	Niton	2,10	1,52	0,56	21,02	35,42	19,88
	XMET		1,77	0,47		26,23	5,10
MIS8-C4 (LAT)	Niton	1,03	0,53	0,07	72,23	44,90	1,87
	XMET		0,47	0,22		40,49	15,47
MIS8-C5 (DN5)	Niton	1,24	0,72	0,08	38,57	32,34	3,49
	XMET		0,84	0,16		32,63	5,60
MIS8-C6 (DN2)	Niton	3,63	5,07	2,31	8,35	7,38	2,24
	XMET		4,49	1,85		8,16	2,58
MIS9-C1 (HN5)	Niton	1,79	0,92	0,12	38,71	25,87	3,79
	XMET		1,58	0,35		33,60	8,37
MIS9-C2 (HN3)	Niton	2,92	2,03	0,74	14,96	17,77	14,93
	XMET		2,66	0,44		17,35	2,08
MIS9-C3 (HN4)	Niton	2,55	1,48	0,32	26,94	20,43	1,40
	XMET		2,06	0,37		28,79	6,04
MIS9-C4 (HN2)	Niton	2,92	2,70	0,73	12,27	12,98	2,97
	XMET		2,75	0,56		13,14	5,40
MIS10-C1 (DN4)	Niton	2,18	1,45	0,35	11,07	10,36	1,86
	XMET		1,95	0,27		10,47	1,57
MIS11-C1 (LAT)	Niton	1,90	1,07	0,10	75,72	48,43	2,55
	XMET		1,50	0,44		52,87	7,28

Tableau 14 : Résultats des analyses pXRF dans les sacs (Référence : NiLAB, Dimenc)

#### 7.1.5. CONSTAT

Cinq fronts ont été sélectionnés, décrits et mesurés dans différentes configurations. Les Figure 16 et Figure 17 reprennent les valeurs brutes (i.e. non corrigées) moyennes obtenues sur front. Elles permettent de comparer les valeurs de référence (en bleu) aux valeurs moyennes (en rouge) et aux écarts-types (en noir) mesurées par pXRF.

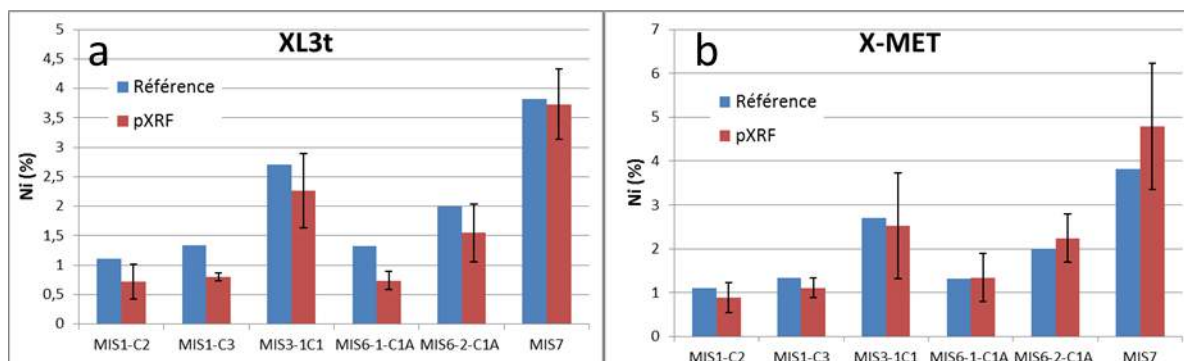


Figure 16 : Teneurs en nickel mesurées directement sur front (a) Niton – (b) XMET

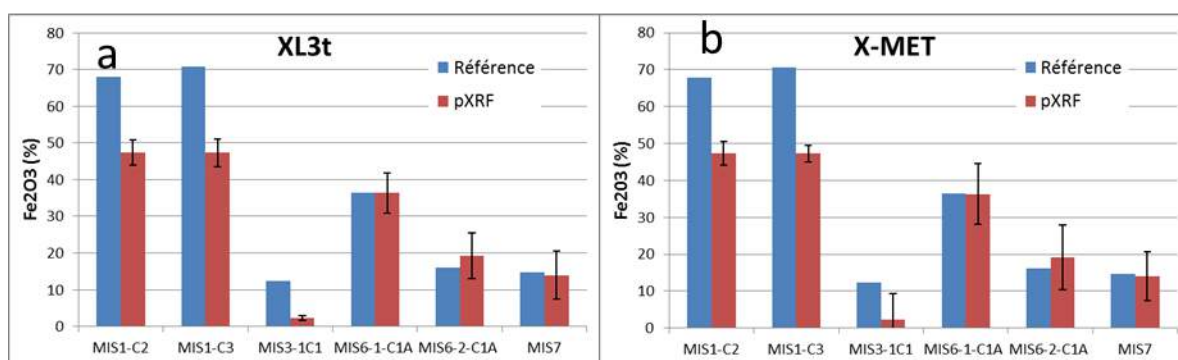


Figure 17 : Teneurs en fer mesurées directement sur front (a) Niton– (b) XMET

Lorsqu'aucune correction n'est appliquée sur les teneurs, les valeurs moyennes peuvent dans certains cas être très éloignées des valeurs de références. Les dispersions peuvent aussi être très importantes, jusqu'à 50 % de la valeur moyenne. Les biais sont principalement dus à la présence d'eau dans les échantillons mesurés ainsi qu'à la dispersion spatiale des teneurs en fer et nickel sur l'ensemble du front.

L'obtention d'une valeur moyenne en accord avec la valeur de référence nécessite une correction de la mesure locale (teneur en eau) ainsi qu'une stratégie d'échantillonnage adéquate.

## 7.2. ANALYSE AU LABORATOIRE

### 7.2.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Cette partie de l'étude a été menée sur un groupe de 11 latérites et de 19 saprolites couvrant une large gamme de concentrations en fer et en nickel. Ces échantillons ont été prélevés sur différents sites miniers (cf paragraphe 7.1) suivant un plan établi en concertation avec la DIMENC.

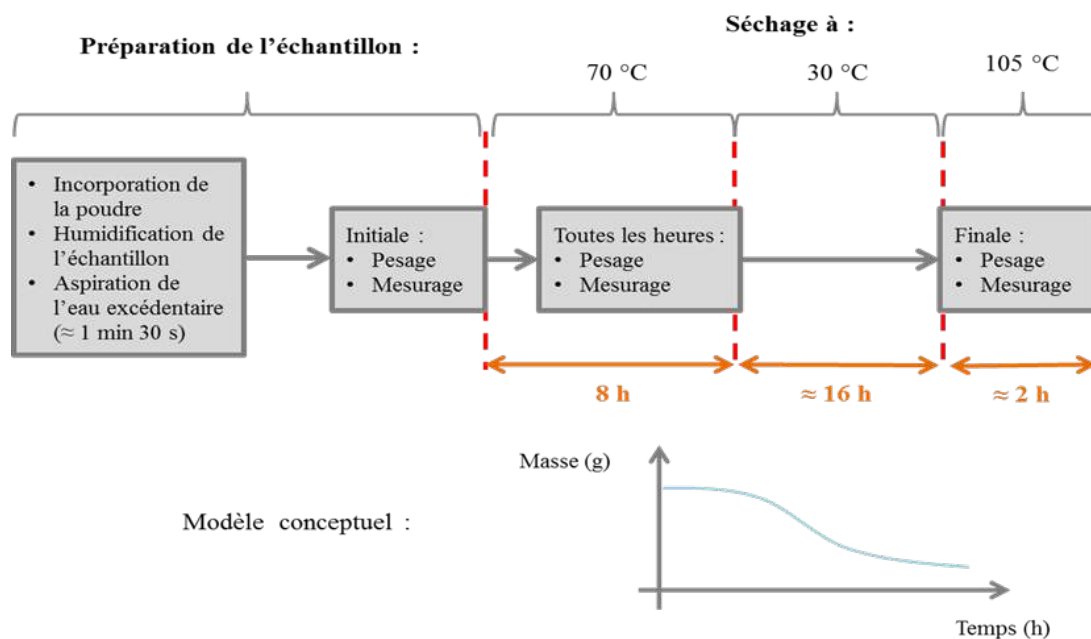


Figure 18 : Protocole de séchage

Après une étape de pulvérisation à 75 µm, les teneurs en éléments lourds (Fe, Ni, Co, Mn, Cr...) ont été mesurées à différentes humidités.

La poudre est disposée dans des capsules. L'une des deux faces est fermée avec un film Mylar® (polytéréphtalate d'éthylène) afin d'assurer l'étanchéité de la cellule et l'autre est laissée ouverte. La masse de minerais utilisée est de l'ordre de quelques grammes.

Pour chacun des appareils la durée de mesure est de 10 s. Cette durée est suffisamment courte pour être compatible avec les exigences d'une mesure in-situ en environnement minier. Elle présente toutefois le désavantage d'être trop courte pour permettre une quantification des éléments légers et ce même en l'absence de film.

Le protocole relatif à la phase de séchage est résumé par la Figure 18. La gamme des humidités étudiée s'étend d'une humidité proche de la saturation à l'humidité résiduelle après 2 h de séchage à 105 °C. Les teneurs mesurées après cette dernière phase de séchage constituent nos teneurs de référence ( $C_0$ ). L'humidité maximale a été obtenue en humidifiant l'échantillon disposé sur un filtre puis en aspirant l'eau excédentaire à l'aide d'une trompe à eau. La phase de séchage a été réalisée en étuve à une température de 70 °C. L'utilisation d'une température modérée pendant cette phase présente de nombreux avantages. Cela contribue à minimiser les risques de craquelage, permet un retour rapide de l'échantillon à température ambiante et enfin permet d'obtenir une répartition homogène des humidités dans la gamme de mesure. Ce protocole a permis de mesurer les teneurs pour 7 à 8 valeurs de l'humidité et ce pour chaque échantillon.

Enfin, différentes dispositions ont été prises dans le but de minimiser l'effet des variations spatiales des teneurs sur les mesures. L'ensemble de celles-ci (plots d'évacuation de l'eau, dispositif de centrage) sont détaillées dans le rapport intermédiaire (Laperche et al., 2016).

### 7.2.2. CORRECTION DES TENEURS EN FONCTION DE LA BALANCE

En plus des teneurs en éléments lourds, les appareils de pXRF nous fournissent soit de manière directe (Niton), soit de manière indirecte (XMET, Titan) une information supplémentaire, la balance, qui représente la proportion de l'échantillon dont les éléments ne

sont pas quantifiés par XRF. Même si cette information n'est pas fournie directement par l'appareil, la balance peut être déduite des teneurs mesurées à l'aide de l'Équation 2.

Équation 2

$$bal = 100 - \sum_i C_i$$

où  $C_i$  est la teneur de l'analyte  $i$ . L'eau étant un élément non quantifié, l'augmentation de la teneur en eau va se traduire par une augmentation de la balance. Comme d'une part la balance dépend de l'humidité et que d'autre part la correction à apporter aux teneurs mesurées est fonction de l'humidité, on peut espérer déduire de la balance la valeur du facteur correctif.

### 7.2.2.1. La perte de teneur, une fonction linéaire de la balance et dépendant de la nature du minerai?

Lors du premier projet « Mesures In Situ 1 » (Quiniou et Laperche, 2011), les mesures réalisées, certes sur un nombre restreint d'échantillons, portent à croire qu'il existe une relation linéaire entre la perte de teneur et la balance pour les Latérites et une autre pour les Saprolites (Figure 19). Si ces hypothèses s'avèrent vérifiées, il devient possible de déduire la teneur dans l'échantillon sec à partir de la connaissance de la nature du minerai et d'une mesure pXRF réalisée sans condition sur l'humidité. Les deux relations suivantes, déduites de cette étude, donnent la teneur corrigée en Nickel ( $Ni_o$ ) en fonction des mesures de la teneur ( $Ni_H$ ) et de la balance ( $bal_H$ ) à l'humidité  $H$  (Équation 3 et Équation 4).

Équation 3

$$\text{Latérites : } Ni_o = Ni_H \frac{100}{168.5 - 1.92 \times bal_H}$$

Équation 4

$$\text{Saprolites : } Ni_o = Ni_H \frac{100}{201.5 - 2.05 \times bal_H}$$

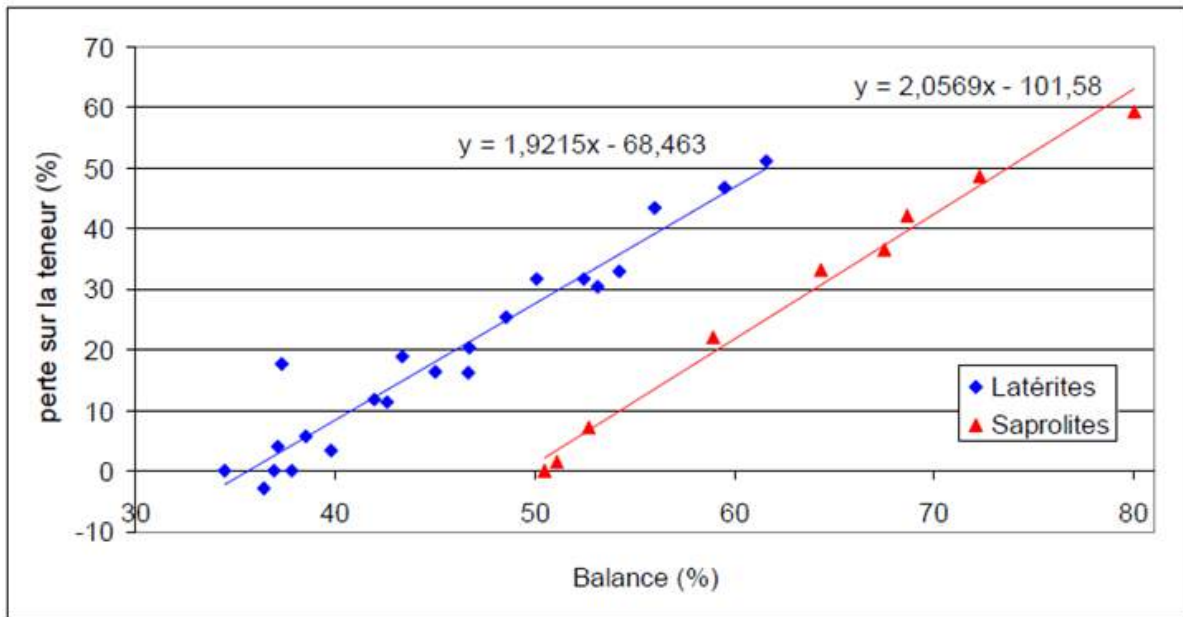


Figure 19 : Pertes sur la teneur en fonction de la Balance (issu de Quiniou et Laperche, 2011)

Le nombre d'échantillons est toutefois trop restreint pour tirer une conclusion claire et généralisable. Ces premiers résultats encourageants laissent espérer qu'une correction de la teneur à partir de la balance est possible. Un des premiers objectifs de cette seconde phase est donc de réaliser une étude sur un plus grand nombre d'échantillons représentatifs des minerais calédoniens afin de corroborer ou non ces résultats issus du premier projet.

Les Figure 20 et Figure 21 présentent les pertes en teneur, respectivement pour le nickel et pour le fer, fonction de la balance pour 7 échantillons typiques et ce pour chacun des trois instruments. Si la relation semble effectivement linéaire entre la perte de teneur et la balance, il n'existe pas de courbe maîtresse. Chaque échantillon a une courbe caractéristique. La valeur de la balance à humidité nulle, à savoir lorsque la perte de teneur est nulle, dépend très grandement de l'échantillon. Cette valeur de la balance peut varier du simple au double et est typique de l'échantillon considéré. Il est également à noter que même dans le cas de balances à humidité nulle très proches, le coefficient directeur peut être très différent (échantillons MIS2-C1 et MIS2-C3). Au regard de ces quelques courbes, il est évident que la correction à apporter ne peut être obtenue aussi directement qu'envisagé lors du projet Mesure In Situ 1.

### 7.2.2.2. Correction des teneurs en fonction de l'influence de l'humidité

Si la relation permettant de corriger la teneur n'est pas une fonction simplement linéaire de la balance tel qu'il l'avait été envisagé lors du projet « Mesures In Situ 1 », il n'en demeure pas moins que la balance et le facteur de correction dépendent tous les deux de l'humidité. Une connaissance conjointe de l'évolution de la balance et des teneurs en fonction de l'humidité doit donc permettre d'appréhender la loi de correction adéquate.

#### 7.2.2.2.1. Evolution des teneurs en fonction de l'humidité

Nous avons essayé 3 lois pour corriger les teneurs en fonction de l'humidité :

- une loi dont la forme est inspirée de la loi de dilution :  $C_0 = C_H \frac{100}{100 - \alpha H}$  ;
- une variation linéaire :  $C_0 = C_H (1 + \alpha H)$  ;
- une variation exponentielle :  $C_0 = C_H \times \exp(\alpha H)$  ;

où  $C_0$  est la teneur qui aurait été mesurée sur l'échantillon sec,  $C_H$  la teneur mesurée sur l'échantillon à l'humidité  $H$  et enfin  $\alpha$  le paramètre d'ajustement. Nous ne présenterons ici que les résultats issus de la variation linéaire. Cette loi a le mérite d'être simple et les résultats de la correction sont relativement proches quelle que soit la forme de l'équation choisie. On peut constater sur les Figure 22 et Figure 23 qu'avec les valeurs de  $\alpha$  résultant de l'ajustement, les courbes obtenues sont très proches tant que l'humidité est inférieure à 35 %.



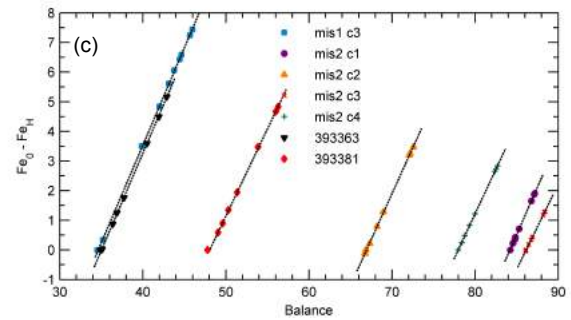
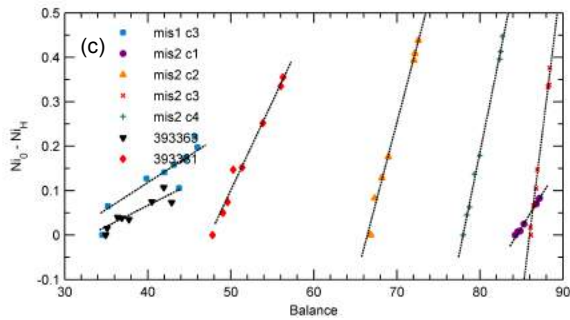
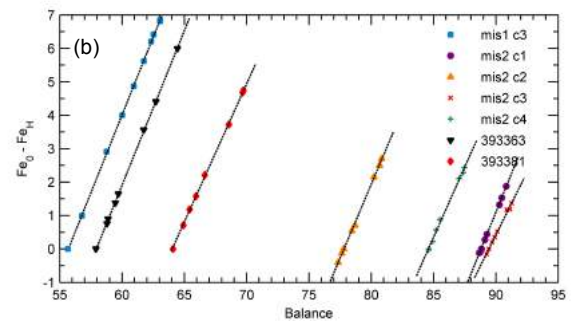
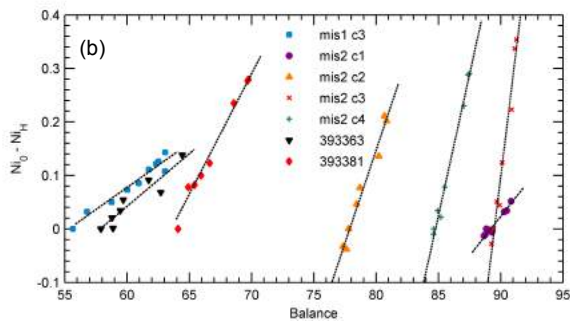
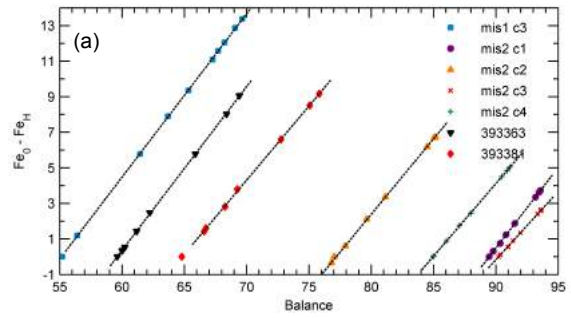
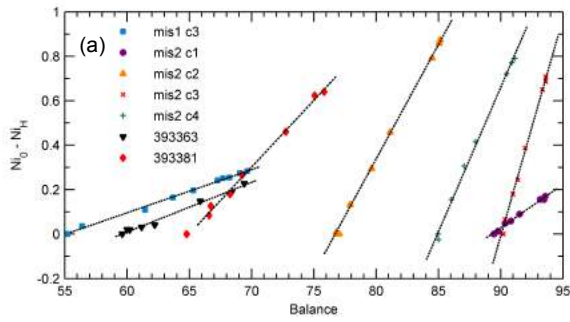


Figure 20 : Perte sur la teneur en nickel ( $Ni_0 - Ni_H$ ) en fonction de la balance (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan

Figure 21 : Perte sur la teneur en fer ( $Fe_0 - Fe_H$ ) en fonction de la balance (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan

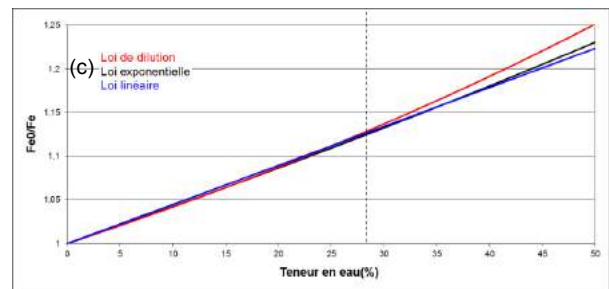
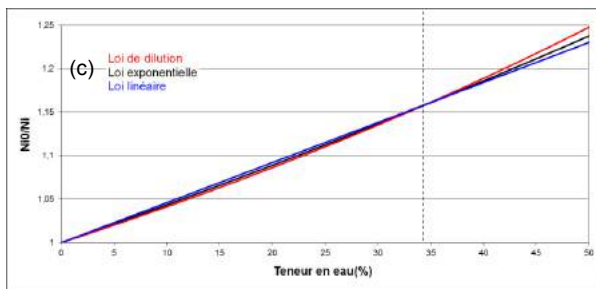
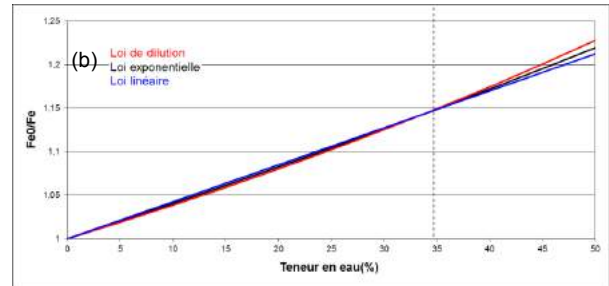
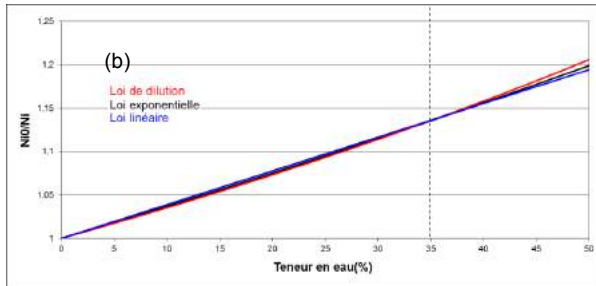
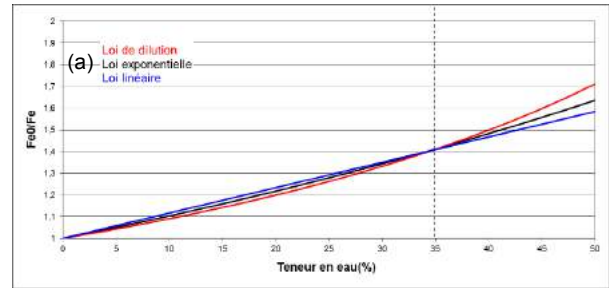
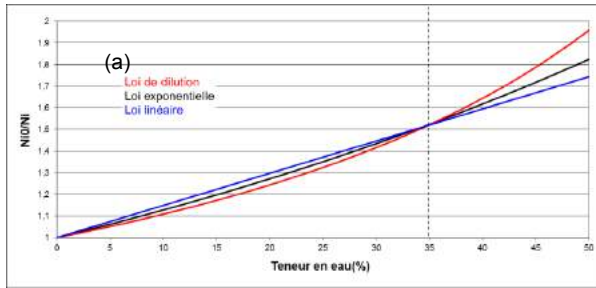


Figure 22 : Courbes de correction pour la teneur en Ni en fonction de H (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan

Figure 23 : Courbes de correction pour la teneur en Fe en fonction de H (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan

L'humidité maximale varie suivant l'échantillon entre 30 % et 47 %, par conséquent la majorité des mesures a été réalisée pour des valeurs inférieures à la valeur de l'humidité pour laquelle les courbes commencent à se différencier fortement. Les Figure 24 et Figure 25 présentent les résultats de la régression linéaire.

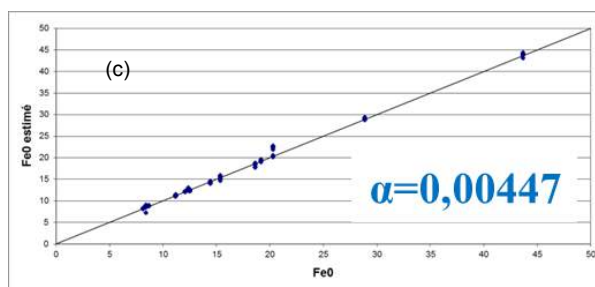
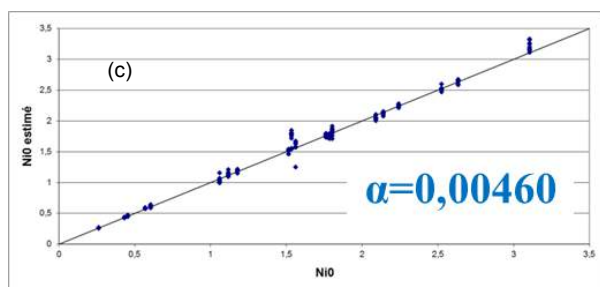
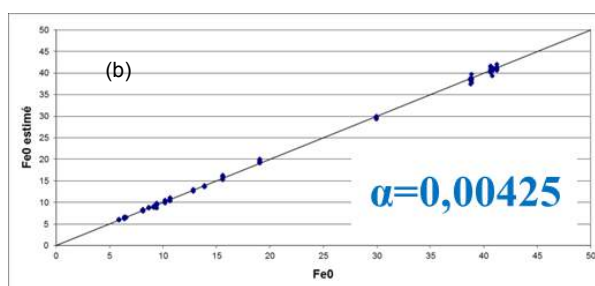
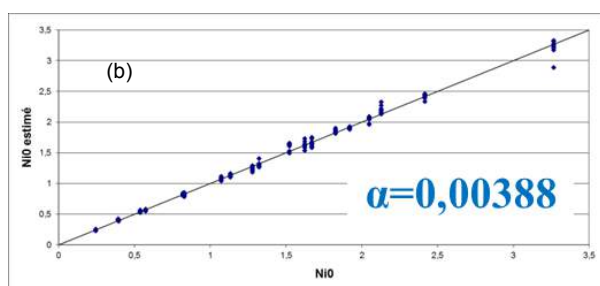
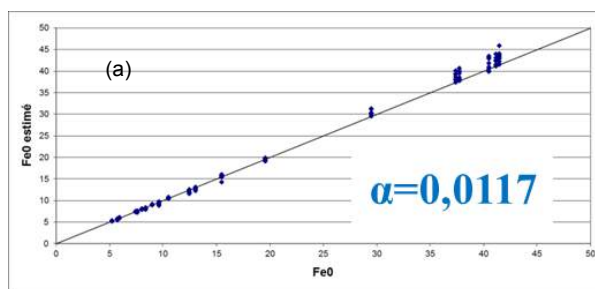
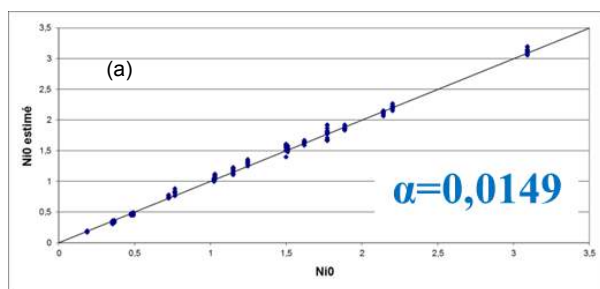


Figure 24 : Comparaison de la teneur en Ni corrigée par la loi linéaire et de la teneur mesurée à sec (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan

Figure 25 : Comparaison de la teneur en Fe corrigée par la loi linéaire et de la teneur mesurée à sec (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan

Cette correction donne des résultats visuellement satisfaisants. Les écarts maximaux (cf Tableau 15) sont légèrement supérieurs à ceux souhaités (écart 1 % pour le fer et 0,1 % pour le nickel). Ces écarts sont majorés par la présence d'un ou deux échantillons dont le comportement semble s'éloigner de celui classiquement observé. Les valeurs des coefficients  $\alpha$  sont proches pour le XMET et le Titan et environ 3 fois plus faible que celles déterminées pour le Niton. Ceci traduit une évolution différente des teneurs en fonction de l'humidité pour le XMET et le Titan d'une part et le Niton d'autre part.

Ecart maximal sur la teneur	Niton		XMET		Titan	
	Relatif	Absolu (%)	Relatif	Absolu (%)	Relatif	absolu (%)
Ni (sans correction)	0,46	1,20	0,26	0,70	0,30	0,55
Ni (correction linéaire)	0,15	<b>0,14</b>	0,12	<b>0,38</b>	0,20	<b>0,32</b>
Fe (sans correction)	0,41	13,37	0,21	8,56	0,26	8,81
Fe (correction linéaire)	0,10	<b>4,33</b>	0,08	<b>1,47</b>	0,16	<b>2,35</b>

Tableau 15 : Résultats de la correction obtenus à partir de la variation linéaire de la teneur en fonction de l'humidité (valeurs maximales et moyennes)

La correction de la teneur en utilisant une fonction linéaire de l'humidité permet d'obtenir des résultats satisfaisants, toutefois cela nécessite au préalable de déterminer, par une autre méthode, l'humidité de l'échantillon. En dehors de l'utilisation d'un second appareil (humidimètre, infrarouge,...), une piste consiste à utiliser la variation de la balance en fonction de l'humidité afin d'obtenir l'information recherchée.

#### 7.2.2.2. Evolution de la balance en fonction de l'humidité

La Figure 26 montre, pour quelques échantillons, l'évolution de la balance en fonction de la teneur en eau  $H$ . Pour ces échantillons, comme pour l'ensemble des échantillons et des appareils, on remarque que la relation entre ces deux grandeurs est une relation linéaire. On peut donc écrire cette relation sous la forme de l'Équation 5 :

#### Équation 5

$$bal_H = a \cdot H + bal_0$$

où  $bal_0$  correspond à la balance mesurée pour l'échantillon sec. Les grandeurs  $bal_0$  et  $a$  sont caractéristiques d'un échantillon donné et dépendent de la teneur en éléments légers.

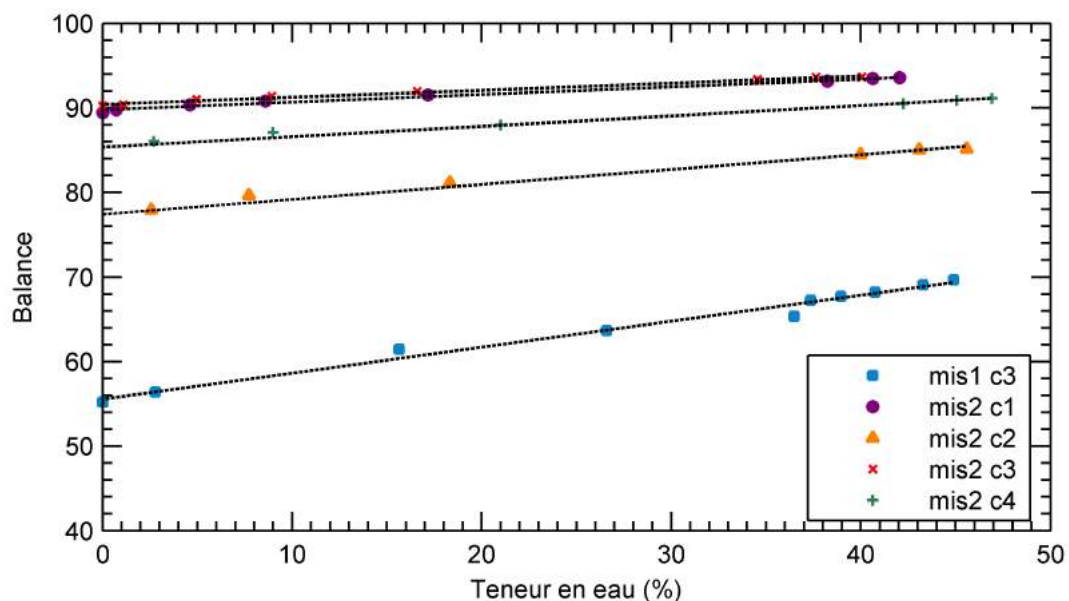


Figure 26 : Variation de la balance en fonction de la teneur en eau – Niton

En faisant l'hypothèse que les différents appareils de pXRF corrigent de manière adéquate les effets matriciels, une évolution linéaire de la balance en fonction de l'humidité était effectivement attendue. Dans ce cas, la diminution des teneurs mesurées résulte uniquement de la dilution des éléments par l'ajout d'eau. La teneur dans l'échantillon sec  $C_0$  peut être alors déduite de la teneur mesurée sur l'échantillon humide  $C_H$  (Équation 6).

Équation 6 : Équation de dilution

$$C_0 = \frac{100 \cdot C_H}{100 - H}$$

où  $H$  est la teneur en eau et les différentes teneurs sont données en pourcentage. En incluant cette relation dans l'expression de la balance à l'humidité  $H$  ( $bal_H$ ), il vient (Équation 7) :

Équation 7

$$bal_H = 100 - \sum_i C_{iH} = 100 - \frac{100 - H}{100} \sum_i C_{i0} = 100 - \sum_i C_{i0} + \frac{H}{100} \sum_i C_{i0}$$

L'expression de la balance mesurée sur l'échantillon sec en fonction des différentes teneurs étant donnée par l'Équation 8:

Équation 8

$$bal_0 = 100 - \sum_i C_{i0}$$

Il est ainsi possible de relier l'expression de la balance à l'humidité  $H$  à celle à humidité nulle (Équation 9) :

Équation 9 : Expression de la balance en fonction de  $H$

$$bal_H = \left(1 - \frac{bal_0}{100}\right)H + bal_0$$

Comme observé expérimentalement, si on peut négliger les effets matriciels, la variation de la balance est une fonction linéaire de l'humidité et de plus il apparait que les coefficients  $bal_0$  et  $a$  ne sont pas indépendants.

#### 7.2.2.2.3. Position du problème : nécessité de deux mesures

Dans l'objectif de corriger la teneur à partir de l'information sur l'humidité contenue dans la mesure de la balance, nous avons d'une part une relation linéaire liant la teneur mesurée et la teneur recherchée dans laquelle demeure deux inconnues (l'humidité et la teneur dans l'échantillon sec) et d'autre part une fonction linéaire de la balance en fonction de  $H$  faisant intervenir deux nouvelles inconnues ( $a$  et  $bal_0$ ). Si l'on considère que l'effet de l'eau sur la modification de la matrice est parfaitement compensé par les différents appareils, comme elle peut l'être par ailleurs pour les éléments légers, une relation existe entre  $a$  et  $bal_0$ . Il n'en demeure pas moins qu'il reste 3 inconnues : la teneur recherchée,  $H$  et  $a$  ou  $bal_0$ . Il reste alors à disposition 2 équations pour 3 inconnues. Une manière de s'affranchir de cette difficulté est d'effectuer une seconde mesure à une humidité différente. Cette nouvelle mesure rajoute une nouvelle inconnue (la nouvelle humidité) mais permet d'utiliser deux nouvelles équations qui sont l'évolution de la teneur et de la balance pour la nouvelle humidité. Il y a alors un système de 4 équations linéaires pour 4 inconnues ce qui permet d'obtenir une solution unique.

En exprimant  $H$  en fonction de la balance (Équation 5) et en remplaçant dans l'équation donnant l'évolution de la teneur (cf variation linéaire page 52), on obtient (Équation 10) :

### Équation 10

$$C_0 = C_H \left( \frac{\alpha \times bal_H}{a} - \frac{\alpha \times bal_0}{a} + 1 \right) = C_H (c \times bal_H + d)$$

Les paramètres  $a$  et  $bal_0$  étant reliés, les valeurs de  $c$  et  $d$  le seront également. A titre d'exemple nous avons tracé sur la Figure 27 l'évolution de  $d$  en fonction de  $c$  pour le Niton. Pour cet appareil, comme pour l'ensemble des appareils, l'Équation 11 permet de décrire convenablement le comportement observé.

### Équation 11

$$d = e \times c + f$$

Les valeurs de  $e$  et  $f$  sont indépendantes de l'échantillon et sont uniquement fonction de l'appareil utilisé. Si  $C_1$  et  $bal_1$  sont respectivement la teneur et la balance à l'humidité  $H_1$  et  $C_2$  et  $bal_2$  sont respectivement la teneur et la balance à l'humidité  $H_2$ , une première étape permettra de déterminer  $c$  à l'aide de la relation de l'Équation 12 :

### Équation 12

$$c = \frac{f(C_2 - C_1)}{C_1(e + bal_1) - C_2(e + bal_2)}$$

Une fois la valeur de  $c$  obtenue, la teneur de l'échantillon sec est déduite de l'Équation 13 :

### Équation 13

$$C_0 = C_1 (c \times bal_1 + c \times e + f)$$

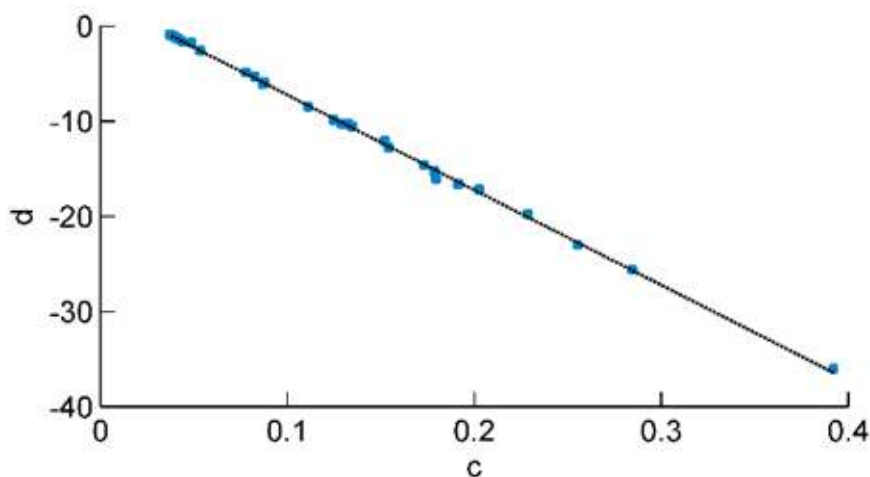


Figure 27 : Evolution de  $d$  en fonction de la valeur de  $c$

#### 7.2.2.2.4. Résultats

Les Figure 28 et Figure 29 présentent la teneur corrigée en fonction de la teneur recherchée pour respectivement le nickel et le fer. Il apparaît très clairement que cette méthode est loin d'être satisfaisante. Pour certains échantillons, l'écart entre les deux teneurs peut être de l'ordre du pourcent en ce qui concerne le nickel et de l'ordre de 10 % pour le fer. Cette méthode de correction ne permet donc pas d'atteindre les précisions désirées qui sont de l'ordre de 0,1 % pour le nickel et de 1 % pour le fer. Cette méthode est trop sensible aux erreurs de mesures pour constituer une solution à la problématique posée.

### 7.2.2.3. Correction des teneurs en fonction de la balance mesurée pour l'échantillon sec

Faisons l'hypothèse que parmi l'ensemble des éléments quantifiés (*100-bal*), la proportion respective de chacun des analytes reste, malgré l'adjonction d'eau, évaluée de manière correcte. Dans ce cas, la relation entre la concentration dans l'échantillon sec et celle mesurée à l'humidité  $H$  est la suivante (Équation 14) :

Équation 14

$$C_0 = \frac{(100 - bal_0) \cdot C_H}{100 - bal_H}$$

où  $bal_H$  et  $bal_0$  sont respectivement la balance mesurée à la teneur en eau  $H$  et pour l'échantillon sec. L'hypothèse formulée est vérifiée notamment si les effets matriciels liés à la présence de l'eau sont compensés par les algorithmes de traitement, comme ils peuvent l'être par ailleurs pour la présence des éléments légers.

Cette équation ne permet pas de décrire parfaitement pour le nickel l'évolution du rapport de la concentration de l'échantillon sec sur la concentration de l'échantillon humide (Figure 30). La forme de l'évolution est cependant bien décrite par cette équation. Le désaccord est plus grand pour les faibles valeurs de la balance. Pour une meilleure précision, il serait sans doute nécessaire de rajouter un terme de correction fonction de la balance mesurée sur l'échantillon sec. En ce qui concerne le fer (Figure 31) l'accord entre les variations expérimentales et déduites de l'Équation 14 est excellent.

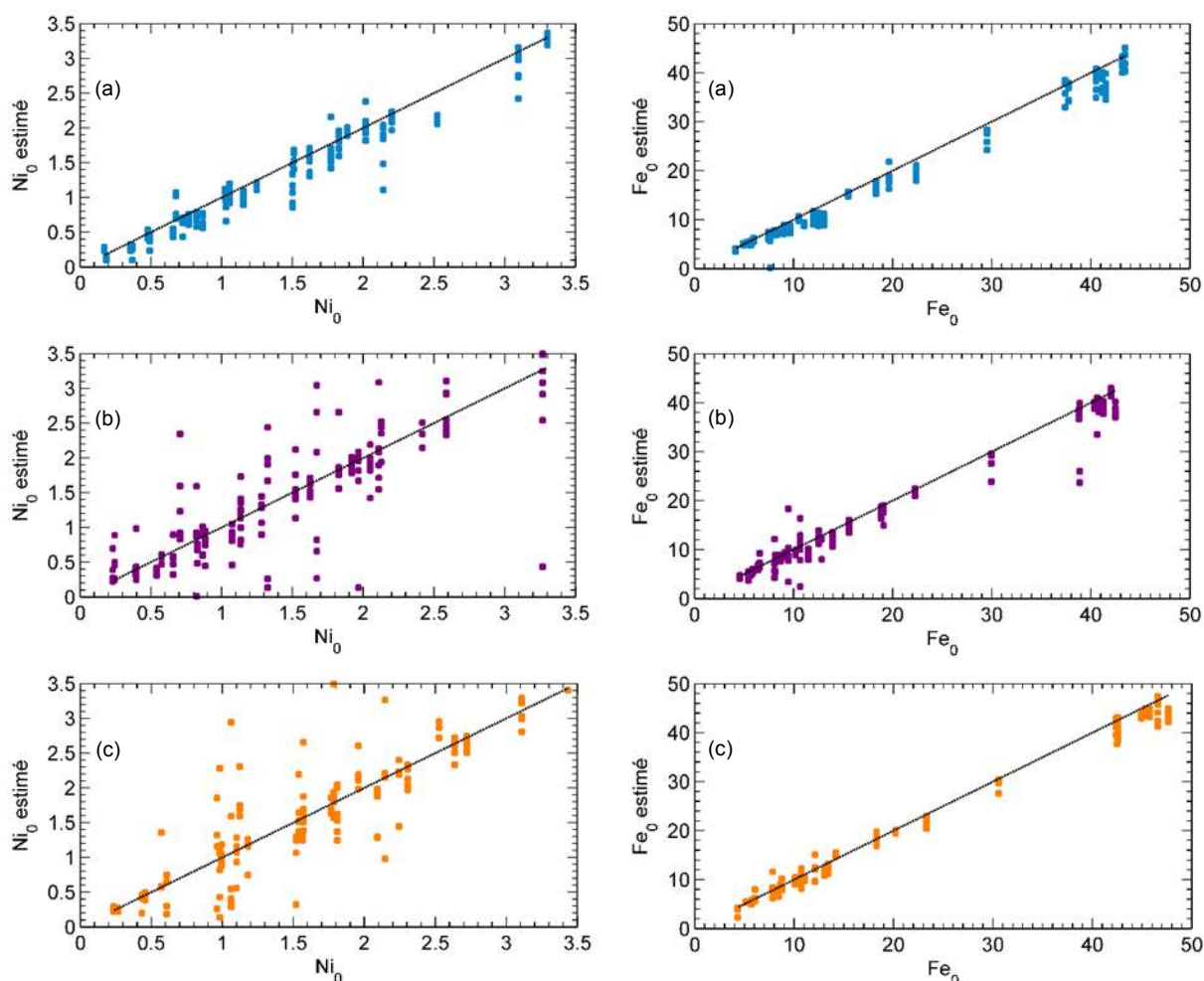


Figure 28 : Comparaison de la teneur en Ni mesurée à sec et celle corrigée à partir de la variation de la teneur et de balance en fonction de l'humidité (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan

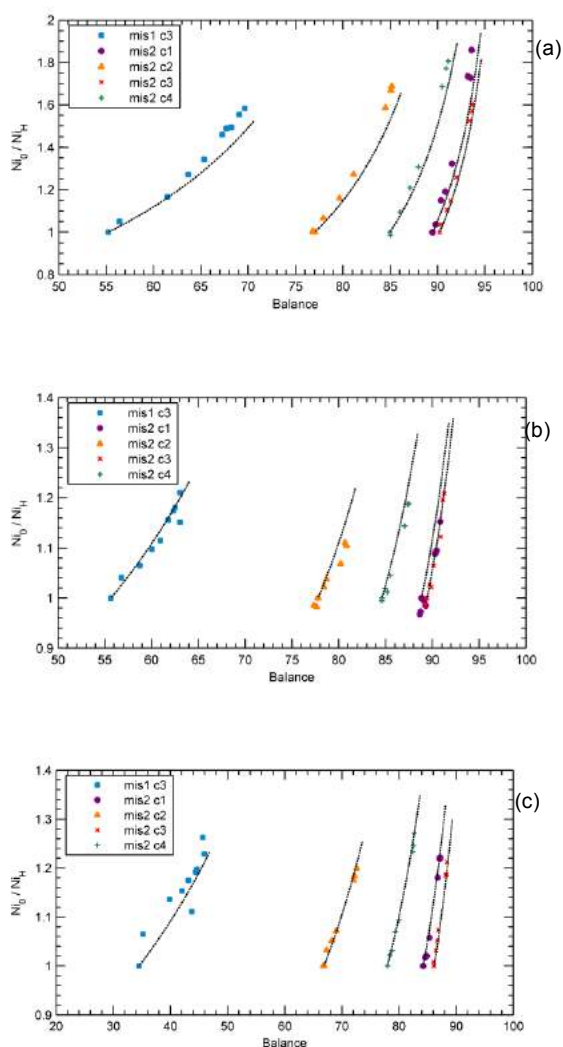


Figure 30 : Ajustement par l'Équation 14 du rapport  $Ni_0/Ni_H$  (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan

Figure 29 : Comparaison de la teneur en Fe mesurée à sec et celle corrigée à partir de la variation de la teneur et de balance en fonction de l'humidité (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan

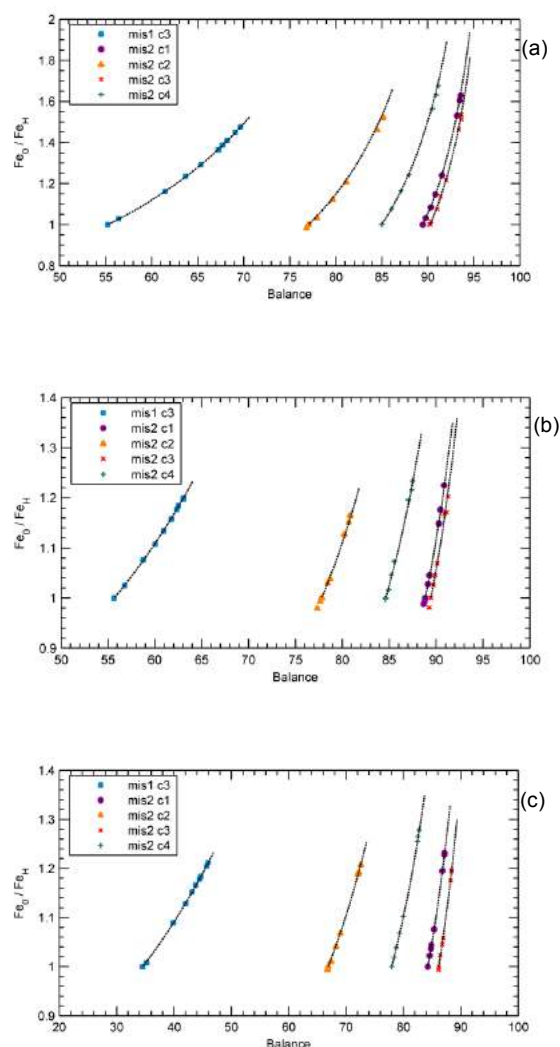


Figure 31 : Ajustement par l'Équation 14 du rapport  $Fe_0/Fe_H$  (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan

A partir de l'Équation 14, il est possible d'obtenir une estimation des teneurs en nickel et en fer en mesurant les balances sur échantillon sec et humide et la teneur de l'analyte dans l'échantillon humide. La Figure 32 et la Figure 33 présentent les teneurs dans l'échantillon sec calculées à partir de cette correction en fonction de la teneur mesurée sur l'échantillon sec et ceci respectivement pour le nickel et pour le fer.



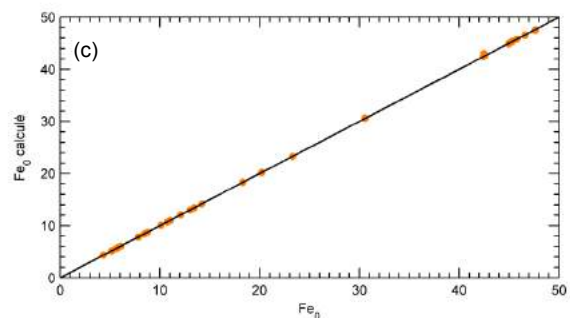
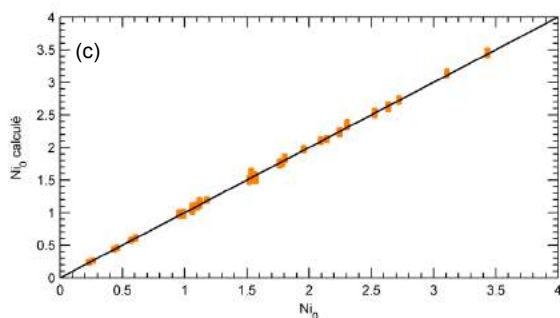
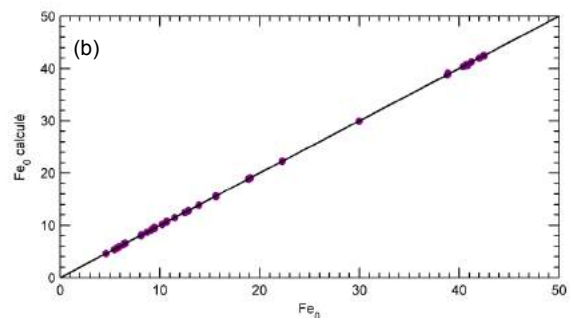
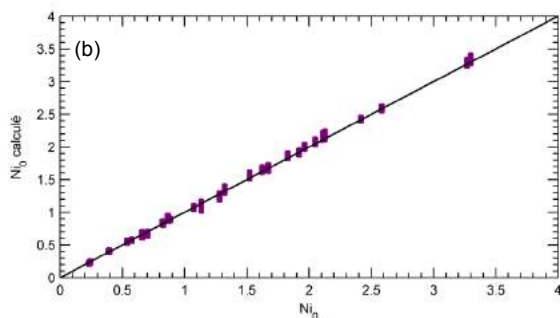
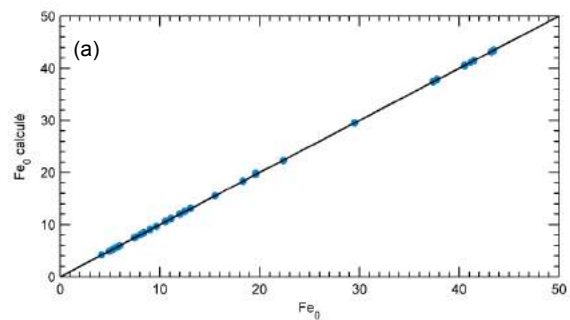
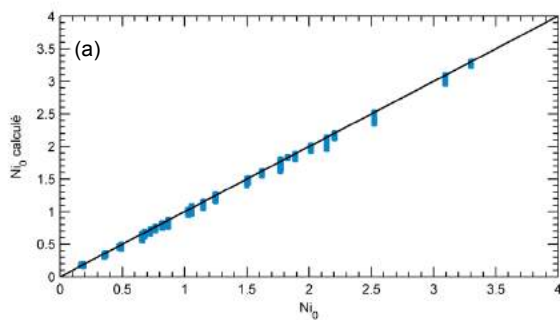


Figure 32 : Comparaison de la teneur en nickel calculée à partir de l'Équation 14 et de la teneur mesurée à sec (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan

Figure 33 : Comparaison de la teneur en fer calculée à partir de l'Équation 14 et de la teneur mesurée à sec (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan

En utilisant cette correction, l'estimation des teneurs est acceptable. Les teneurs corrigées s'écartent de la teneur mesurée sur échantillon sec au maximum d'une valeur comprise entre 0,10 et 0,18 % pour le nickel et entre 0,31 et 0,55 % pour le fer (Tableau 16).

Ecart maximal sur la teneur	Niton XI3t		XMET 7500		S1 Titan	
	Relatif	Absolu (%)	Relatif	Absolu (%)	Relatif	absolu (%)
Ni (sans correction)	0,46	1,20	0,26	0,70	0,30	0,55
Ni (correction à partir de $bal_0$ )	0,16	<b>0,18</b>	0,10	<b>0,12</b>	0,07	<b>0,10</b>
Fe (sans correction)	0,41	13,37	0,21	8,56	0,26	8,81
Fe (correction à partir de $bal_0$ )	0,026	<b>0,31</b>	0,031	<b>0,37</b>	0,013	<b>0,55</b>

Tableau 16 : Résultats de la correction en fonction de la balance (valeurs maximales)

L'utilisation de cette loi de correction amène donc à des résultats satisfaisants mais son utilisation nécessite en pratique de connaître ou d'estimer au préalable  $bal_0$ . Une phase de séchage pourrait être envisagée mais cela enlèverait tout intérêt à la méthode. Il pourrait également être envisagé de minimiser les variations  $bal_0$  en quantifiant les éléments légers. Cela impose conjointement d'augmenter le temps de mesure et de ne pas utiliser de film supplémentaire sur les têtes de mesure. Ces restrictions ne sont malheureusement pas compatibles avec les exigences d'une mesure *in situ* en contexte minier.

Ces résultats montrent toutefois que la mesure de la balance et de la teneur à une humidité donnée permet de déterminer la droite sur laquelle évoluent les teneurs en fonction de la balance (Figure 34). En effet, le rapport de  $C_H$  sur  $(100-bal_H)$  permet d'obtenir le coefficient directeur de cette droite. L'ordonnée à l'origine est quant à elle nécessairement nulle car en l'absence d'analyte quantifié, la teneur en nickel et en fer est nulle. La difficulté restante est, comme l'illustre la Figure 34, de savoir où se situe l'échantillon sec ou plus exactement quelle est la valeur de la balance correspondant à cet échantillon. Dans cette optique, la multiplication des mesures à des humidités différentes ne sera d'aucune aide et permettra uniquement de diminuer l'incertitude sur la valeur du coefficient directeur. Comme indiqué précédemment, la solution évidente est de sécher l'échantillon ce qui enlève de *facto* tout intérêt à cette correction. Une autre stratégie envisageable serait soit de fixer l'humidité du point de mesure et de déduire  $bal_0$  à partir de l'Équation 5, soit de fixer l'écart entre  $bal_H$  et  $bal_0$ . Une fois les conditions opératoires permettant d'obtenir l'une ou l'autre de ces conditions déterminées, cette correction présenterait un intérêt pratique.

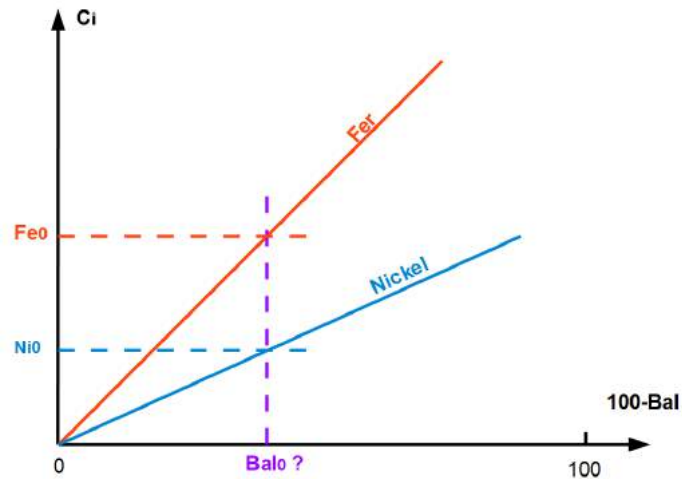


Figure 34 : Concentration en fonction de 100-Bal

#### 7.2.2.4. Conclusions et Perspectives

Au terme de cette étude, la teneur en fonction de la balance mesurée à une humidité quelconque n'a pu être corrigée. Contrairement à ce que laissaient envisager les premiers résultats issus du projet « Mesures In Situ », il n'existe pas de courbe maîtresse reliant la balance à la perte de teneur. Une valeur de la balance donnée correspond pour chaque échantillon à une perte de teneur différente. Dans un second temps, il a été envisagé de modéliser d'une part l'évolution de la teneur et fonction de l'humidité, d'autre part l'évolution de la balance en fonction de l'humidité et enfin de coupler les deux évolutions afin d'obtenir la correction adéquate. Il apparaît que l'évolution de la balance fait intervenir une grandeur dépendante de l'échantillon ( $bal_0$ ) qu'il faut donc déterminer en plus de la teneur et de l'humidité. Cela implique la nécessité d'acquiescer une nouvelle mesure à une humidité différente. Malheureusement, en pratique, les écarts à la modélisation et les incertitudes de mesure rendent cette méthode inexploitable.

Une connaissance de la valeur de la balance mesurée pour l'échantillon sec permettrait de corriger efficacement les teneurs mesurées. En pratique sa détermination s'avère délicate et souvent incompatible avec les exigences d'une mesure *in situ* sur terrain minier. Une stratégie rendant l'utilisation de cette correction possible consisterait à trouver les conditions opératoires permettant de fixer l'écart entre la balance mesurée et celle qui serait mesurée sur l'échantillon sec ou à fixer l'humidité à laquelle est effectuée la mesure.

## 8. COMPENSATION DE LA TENEUR EN EAU : METHODE A SATURATION SUR MATERIAU TERREUX

### 8.1. GENESE DE LA METHODE

#### 8.1.1. AU LABORATOIRE

Il est *a priori* difficile de déterminer les teneurs dans l'échantillon sec à partir d'une mesure effectuée pour une humidité quelconque. Pour s'affranchir de cette difficulté, une autre piste envisagée consiste à fixer l'humidité de l'échantillon en le saturant. Avec le protocole utilisé au laboratoire pour humidifier les échantillons (Figure 18), les courbes montrent (Figure 35 pour le nickel et Figure 36 pour le fer) que la teneur de l'échantillon amené à l'humidité maximale est une fonction quasiment linéaire de la teneur dans l'échantillon sec. Cette constatation est valable pour les trois appareils de pXRF utilisés.

La Figure 37 et la Figure 38 présentent la teneur en Ni et en Fe dans l'échantillon sec déduite de la mesure des teneurs à humidité maximale et de la régression linéaire établie à partir des figures précédentes (Figure 35 et Figure 36).

Les résultats obtenus par cette méthode sont moins bons que ceux obtenus à l'aide de la correction de l'Équation 14. L'écart maximal (cf. Figure 39 et Figure 40) entre la teneur déduite et la teneur mesurée est multiplié, dans le meilleur des cas, par 1,75 pour le nickel et par 3,5 pour le fer (Tableau 17). L'écart absolu maximal oscille entre 0,21 et 0,34 % pour le nickel ce qui représente un écart relativement important. Toutefois sur l'ensemble des trente échantillons l'écart-type sur la différence entre la valeur estimée et la valeur mesurée à sec est de l'ordre 0,1 pour le nickel, ce qui reste acceptable. De plus, sur l'ensemble des échantillons, la moyenne des écarts entre la valeur estimée et la valeur mesurée est quasiment nulle. Même si cette méthode de correction ne permet pas de corriger parfaitement chaque mesure prise individuellement, la teneur moyenne déduite d'un ensemble d'échantillons sera quant à elle estimée avec une grande précision. La relation linéaire entre la teneur de l'échantillon sec et la teneur mesurée sur un échantillon amené à saturation *in situ* à l'aide par exemple d'un vaporisateur reste à vérifier.

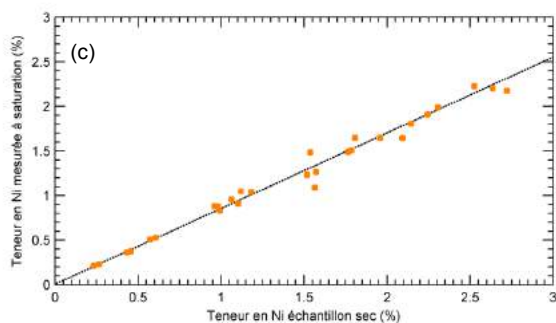
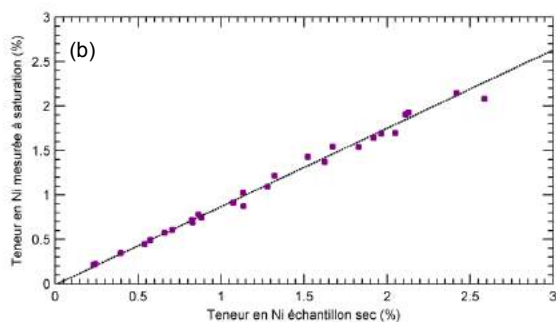
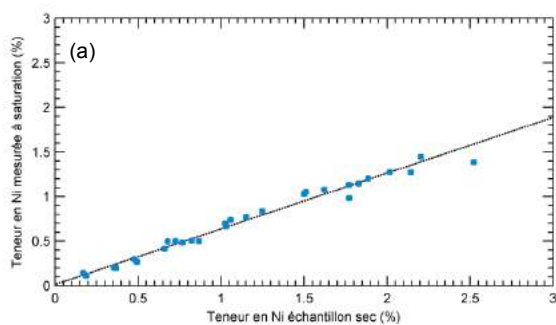


Figure 35 : Teneur en Ni mesurée dans l'échantillon amenée à l'humidité maximale en fonction de la teneur dans l'échantillon sec (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan

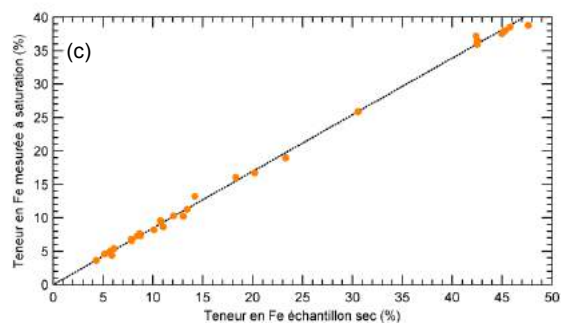
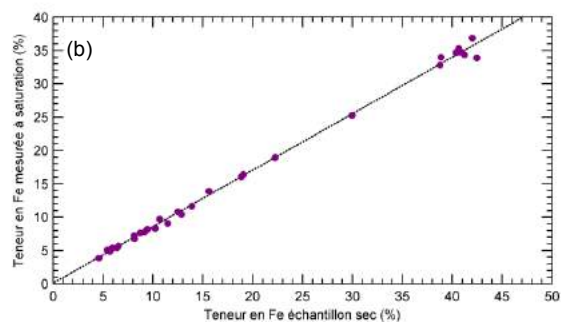
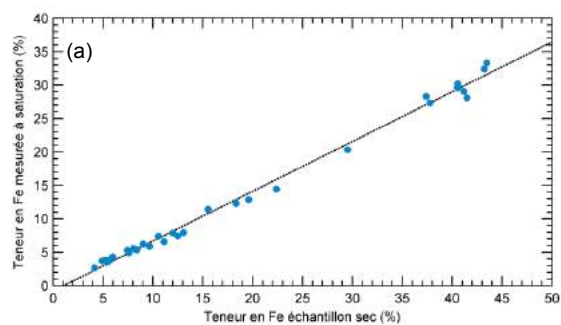


Figure 36 : Teneur en Fe mesurée dans l'échantillon amenée à l'humidité maximale en fonction de la teneur dans l'échantillon sec (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan

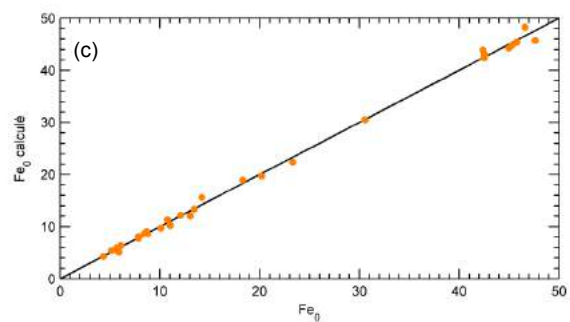
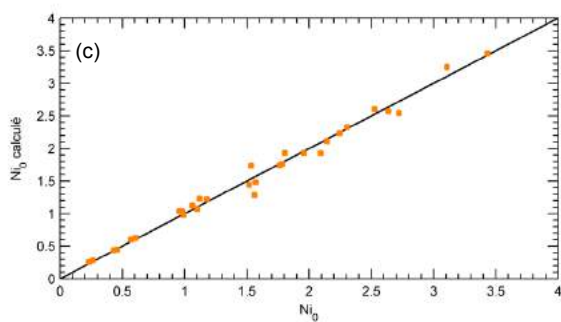
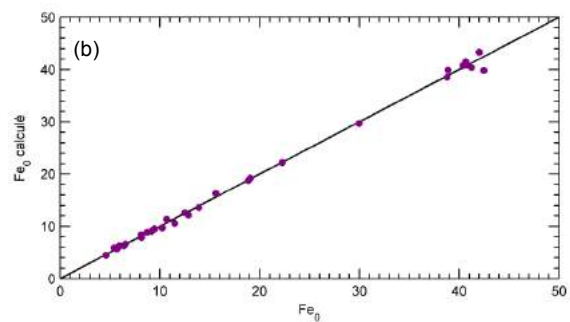
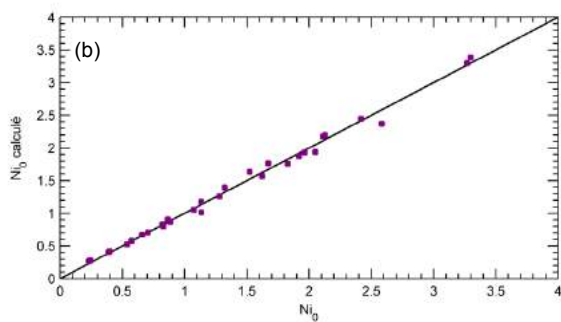
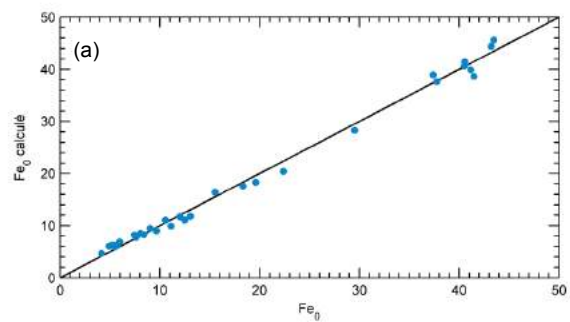
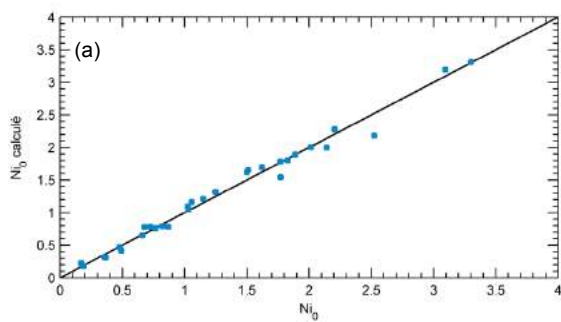


Figure 37 : Comparaison de la teneur en nickel calculée à partir de la mesure à saturation (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan

Figure 38 : Comparaison de la teneur en fer calculée à partir de la mesure à saturation (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan

Ecart maximal sur la teneur	Niton		XMET		Titan	
	Relatif	Absolu (%)	Relatif	Absolu (%)	Relatif	absolu (%)
Ni (sans correction)	0,46	1,20	0,26	0,70	0,30	0,55
Ni (correction à partir de la mesure à saturation)	0,33	0,34	0,15	0,21	0,18	0,28
Fe (sans correction)	0,41	13,37	0,21	8,56	0,26	8,81
Fe (correction à partir de la mesure à saturation)	0,24	2,82	0,09	2,63	0,12	1,88
	Moyenne des écarts	Ecart type	Moyenne des écarts	Ecart type	Moyenne des écarts	Ecart type
Ni (correction à partir de la mesure à saturation)	$8 \cdot 10^{-17}$	0,10	$1,2 \cdot 10^{-16}$	0,07	$5 \cdot 10^{-16}$	0,10
Fe (correction à partir de la mesure à saturation)	$-4 \cdot 10^{-15}$	1,15	$-1 \cdot 10^{-14}$	0,70	$5 \cdot 10^{-15}$	0,75

Tableau 17 : Résultats obtenus après correction à partir de la mesure à saturation au laboratoire

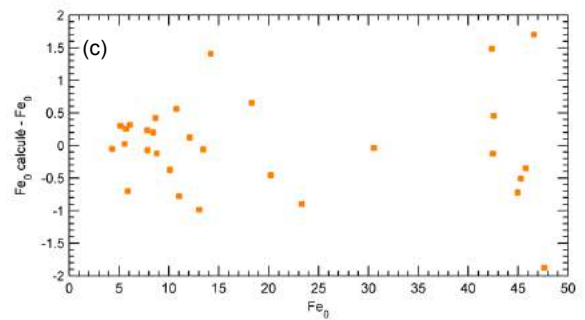
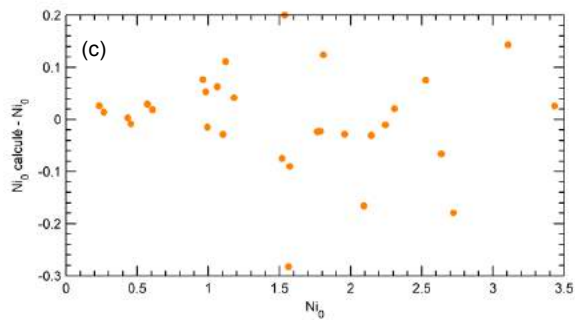
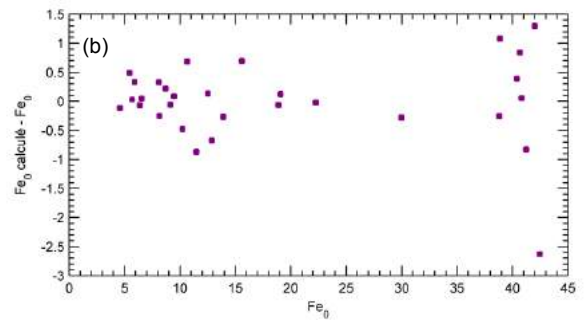
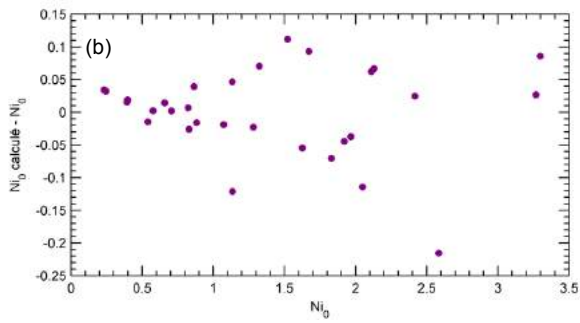
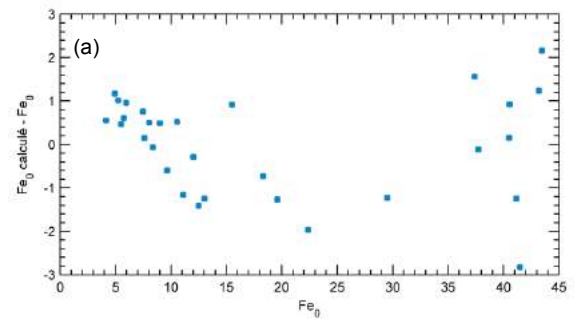
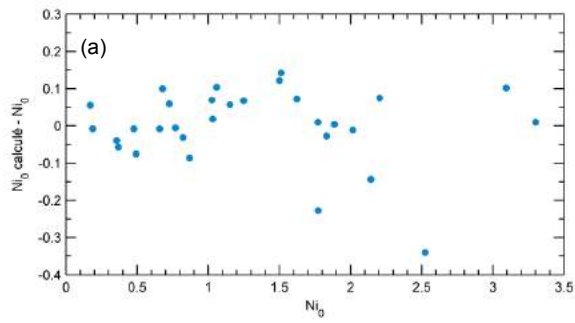


Figure 39 : Ecart entre l'estimation en nickel et la valeur cible (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan

Figure 40 : Ecart entre l'estimation en nickel et la valeur cible (a) Niton – (b) XMET – (c) Titan



### 8.1.2. ESSAI PRELIMINAIRE SUR FRONT

Un test préliminaire a été réalisé avec le Niton en 2015 sur un panneau de saprolite terreux. Une première série de huit mesures a été faite à humidité ambiante et une seconde après humidification du minerai à l'aide d'un vaporisateur. L'emplacement de la tête de mesure a été repéré grossièrement comme indiqué sur la Figure 41.

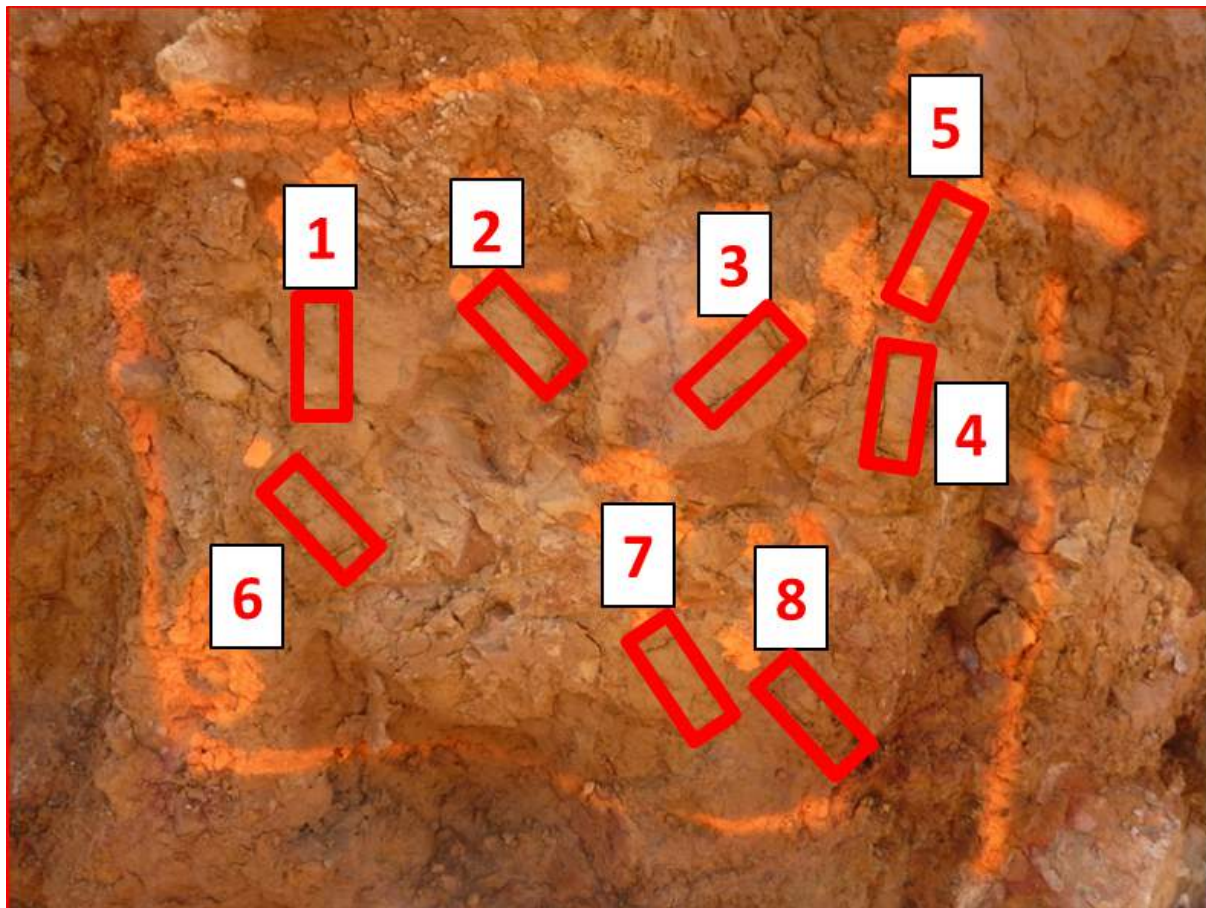


Figure 41 : Présentation du front et des différents points de mesure

Le Tableau 18 récapitule les mesures compensées de l'humidité (correction de la mise à saturation à partir de la loi déterminée précédemment au laboratoire) et du film Kapton. Ces teneurs sont à comparer aux teneurs de référence mesurés par XRF dans un laboratoire accrédité, qui sont de 2,19 % pour le nickel et de 11,2 % pour l'oxyde de fer.

Point de mesure	Ni	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	2,22	10,82
2	1,98	9,06
3	1,96	11,62
4	3,11	12,55
5	2,14	12,95
6	2,22	11,76
7	3,20	9,91
8	2,52	7,25
<b>Moyenne</b>	<b>2,42</b>	<b>10,74</b>
<b>Ecart-type</b>	<b>0,49</b>	<b>1,92</b>

Tableau 18 : Résultats après compensation de l'humidité et calibration– Niton

L'écart absolu entre la valeur de référence et la valeur compensée est de 0,23 % pour le nickel et de 0,46 % pour le fer. On peut comparer cette différence à celles observées lors de la comparaison entre la mesure certifiée et les teneurs mesurées par pXRF sur échantillon sec (Tableau 19 tiré du paragraphe 7.1.2).

Échantillon	% Ni sur cupule	% Ni référence	Ecart	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sur cupule	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> référence	Ecart
MIS1-C2	1,16	1,11	0,05	71,34	67,9	3,44
MIS1-C3	1,32	1,34	0,02	73,27	70,7	2,57
MIS3-1-C1	2,79	2,71	0,08	12,97	12,4	0,57
MIS6-1-C1A	1,09	1,32	0,23	37,14	36,41	0,73
MIS6-1-C1B	1,00	1,17	0,17	30,46	29,68	0,78
MIS7	1,99	2,00	0,01	16,4	16,1	0,3

Tableau 19 : Récapitulatif des mesures sur front

En ce qui concerne la teneur en fer, la teneur estimée est aussi proche de la teneur de référence que peuvent l'être les teneurs mesurées sur échantillon sec. L'écart est même plus faible que pour l'échantillon MIS3-1-C1 qui est celui pour lequel la teneur en fer est la plus proche de notre essai préliminaire. La multiplication des mesures (8 sur l'ensemble du panneau) étant sans doute la raison de cet écart moindre. Pour le nickel, l'écart que présente la teneur compensée est généralement plus grand que celui observé pour la teneur mesurée sur échantillon sec mais reste cependant semblable à la valeur maximale observée pour l'échantillon MIS6-1-C1A.

Ces résultats ayant été jugé prometteurs, une campagne de mesures a été conduite au cours de l'année 2016 sur un ensemble de fronts d'exploitation représentatifs des mines de Nouvelle-Calédonie. Le paragraphe 8.2 décrit le protocole utilisé et les résultats obtenus.

## 8.2. MISSIONS TERRAIN ET ECHANTILLONS COLLECTES

Afin de valider l'approche, quatre missions terrain ont été organisées et deux méthodes de mise à saturation ont été testées. La première méthode consiste à saturer localement la zone à mesurer à l'aide d'un vaporisateur manuel (Figure 42, image de gauche) et la seconde à l'aide d'un pulvérisateur dorsal. La quantité d'eau appliquée avec le pulvérisateur étant trop importante (sursaturation), seuls les résultats obtenus avec le vaporisateur sont présentés. Ces résultats sont le bilan de trois missions terrain. A noter cependant que l'utilisation d'un pulvérisateur dorsal n'est pas une solution à rejeter définitivement sous réserve que la buse soit correctement choisie.



Figure 42 : Mise à saturation sur front, à gauche et dans un tamis, à droite

L'objectif est de calibrer les instruments à partir de mesures sur site. Les calibrations prendront donc en compte, de manière globale, tous les effets liés aux films, à la granulométrie, aux états de surface, à la teneur en eau etc. L'inconvénient est le masquage des effets individuels mais les différents essais menés au laboratoire pour tenter de comprendre les influences de chaque paramètre ont montré que les analyses sur échantillons préparés, c'est à dire pulvérisés, s'éloignaient de trop des échantillons bruts (granulométrie, porosité, saturation etc.).

Afin de calibrer les instruments, les valeurs mesurées doivent être mises en correspondance avec des valeurs de référence. Idéalement, la valeur de référence devrait être obtenue à partir du volume effectivement mesuré par l'appareil portable. Ce volume est si réduit que la masse de l'échantillon prélevé serait au mieux de quelques centaines de mg, masse insuffisante pour une analyse XRF de laboratoire. En pratique, plusieurs points sont mesurés et le résultat final est une moyenne de ces points. L'échantillon prélevé en vue de l'analyse XRF de laboratoire est le résultat du grappillage sur l'ensemble des points de mesure, la masse globale étant de quelques centaines de grammes. L'échantillon analysé au laboratoire ne correspond donc pas strictement aux points mesurés et il faut s'attendre à des erreurs liées aux hétérogénéités des teneurs, erreurs qui seront plus ou moins importantes selon le degré d'hétérogénéité et le nombre de mesures. Par contre, autant la mise à saturation au laboratoire est une opération envisageable grâce aux outils disponibles, autant sur le terrain, cette opération est plus délicate. En effet, elle va certainement dépendre de l'opérateur, des conditions météorologiques, de la lithologie etc. et la teneur en eau va donc varier d'un point à l'autre. Le fait de moyenniser plusieurs mesures va néanmoins permettre de réduire la dispersion autour du point de saturation.

Outre les mesures directes sur front, un essai a également été conduit dans un tamis (Figure 42, image de droite). Dix mesures pXRF ont été réalisées dans le tamis après que

l'échantillon ait été grappillé sur le panneau de latérite et mis à saturation. Le résultat de cet essai est inclus dans l'analyse globale.

Lors des trois missions, 14 panneaux ont permis d'obtenir un total de 18 points de calibration (12 latérites et 6 saprolites). En général, une grille de 5x5 cases a été dessinée à même le panneau dans les latérites et une série de points a été identifiée de manière aléatoire sur les panneaux de saprolites. La grille est à privilégier lorsque cela est possible car elle permet de concentrer les points de mesure sur une surface réduite.

La Figure 43 montre, à droite, une grille dessinée sur un panneau de latérite et, à gauche, l'identification des points de mesure sur un panneau de saprolite.



Figure 43 : Points d'échantillonnage en vue de la calibration des instruments (Grille à gauche et points aléatoires à droite)

### 8.3. RESULTATS ET CRITIQUE DE LA METHODE

Le Tableau 20 regroupe l'ensemble des informations et mesures effectuées sur les différents panneaux. Les informations regroupent la lithologie (latérite ou saprolite) et la configuration (G : grille, A : aléatoire ou T : tamis). Deux analyses de référence ont été faites dans deux laboratoires différents (NiLAB et Lab2). Les nombres en gras correspondent à des écarts importants entre les deux analyses de référence ( $Fe_2O_3$  ou Ni) pour un même panneau. A noter que les deux laboratoires ont reçu les mêmes souches (échantillons pulvérisés) de l'échantillon MIS13-1 à MIS16-4 tandis que les souches de MIS19-1 à MIS22 ont subi un traitement légèrement différent. Elles sont issues d'une séparation faite sur le terrain (échantillon brut) et d'un broyage séparé de chaque lot. Le Niton et le XMET ayant été privilégiés dans le cadre de ce projet, certaines mesures n'ont pas été effectuées sur front avec le Titan.

Dans la première situation, les résultats doivent être très proches et c'est effectivement le cas pour tous les échantillons, exception faite de MIS13-1 pour lequel l'écart de teneur en oxyde de fer est de 2 %. Dans la seconde situation, des écarts importants apparaissent entre les deux analyses de référence. Ces écarts, jusqu'à 0,5 % pour le nickel et 6 % pour l'oxyde de fer, se comprennent puisque les deux souches proviennent d'un même échantillon brut divisé en deux lots sur le terrain. Cependant, ils montrent aussi que deux prélèvements faits sur un même panneau pourraient conduire à des écarts encore plus importants. C'est un premier résultat intéressant car il démontre que lorsqu'un écart existe entre une analyse pXRF et une analyse de référence, il n'est pas forcément lié à une erreur de mesure pXRF mais qu'il peut être dû à un problème d'échantillonnage et aux hétérogénéités des minerais considérés (voir Chap. 11). En toute rigueur, pour être comparables, les deux analyses devraient être faites sur les mêmes échantillons et cette configuration n'est possible que lorsque l'échantillon est sec, pulvérisé et homogénéisé.

Nom	Litho	Type	Ni					Fe/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
			NiLAB	Lab2	Niton	XMET	Titan	NiLAB	Lab2	Niton	XMET	Titan
MIS13-1	LAT	G	2,1	2,17	0,77	1,62	1,37	<b>54</b>	<b>55,96</b>	19,65	30,32	35,60
MIS13-2	LAT	G	1,31	1,33	0,44	0,72	0,74	71,3	72,09	28,67	35,61	46,53
MIS13-3	SAP	A	4,47	4,52	2,82	4,85	3,27	19,7	19,76	9,20	13,14	13,34
MIS13-4	SAP	A	3,54	3,57	2,00	3,22	2,51	17,1	17,1	8,54	12,57	13,30
MIS13-5	SAP	A	2,36	2,39	1,15	2,30	1,65	21,9	22,03	11,43	15,80	18,34
MIS13-6	LAT	G	1,53	1,55	0,47	1,01	0,90	53	53,54	21,14	31,11	37,23
MIS16-1	LAT	G	1,83	1,84	0,61	1,00	1,06	73,6	73,96	29,52	35,53	49,82
MIS16-2	LAT	G	1,39	1,41	0,49	0,96	0,84	71	71,48	27,26	39,75	44,79
MIS16-3	SAP	G	2,05	2,09	1,01	1,88	1,63	31	31,25	14,11	21,36	24,96
MIS16-4	SAP	G	2,09	2,09	1,06	1,92	1,26	22,1	22,12	11,65	15,25	14,84
MIS17-2	LAT	A	1,62	/	0,52	0,97	NA	74,9	/	28,09	38,66	NA
MIS19-1	LAT	G	1,75	1,79	0,53	1,16	0,92	61,9	62,70	21,86	33,91	36,31
MIS19-2	LAT	A	<b>3,34</b>	<b>2,88</b>	1,02	1,90	NA	<b>23,4</b>	<b>27,86</b>	11,84	16,66	NA
MIS19-3	LAT	A	<b>3,1</b>	<b>2,74</b>	0,84	1,75	NA	41,1	42,11	16,55	24,20	NA
MIS19-4	LAT	T	1,65	1,65	0,66	1,20	NA	<b>43</b>	<b>45,3</b>	16,49	24,26	NA
MIS20	SAP	A	<b>2,69</b>	<b>2,43</b>	1,57	17	NA	<b>12,6</b>	<b>15,24</b>	7,21	10,60	NA
MIS21	LAT	G	<b>1,41</b>	<b>1,27</b>	0,53	0,99	0,80	27,9	27,26	10,92	16,81	19,31
MIS22	LAT	G	1,52	1,56	0,50	0,99	0,91	<b>67,8</b>	<b>73,56</b>	26,42	44,81	35,78

Tableau 20 : Synthèse des mesures de références et des mesures brutes pXRF (Type A : Aléatoire ; G : Grille et T : Tamis ; NA : Non Analysé sur front)

Concernant les analyses pXRF, les valeurs du Tableau 20 correspondent à des moyennes obtenues sur un nombre de points variable selon la configuration (entre 10 et 40). Le Niton et le XMET renvoient la teneur en Fe tandis que le Titan renvoie la teneur en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 8.3.1. DISPERSION SUR FRONT AVANT CORRECTION

Au cours de la deuxième mission, deux panneaux, MIS17-1(saprolite) et MIS17-2 (latérite), ont été mesurés sur toute leur longueur et à hauteur d'homme. Les points de mesure, une quarantaine au total, sont répartis aléatoirement sur le panneau. Dans le cas de la saprolite, les mesures ont été faites dans les zones terreuses (Figure 44).

Les mesures pXRF ont été faites à saturation sur le panneau de latérite (et à ce titre les résultats ont donc été inclus dans le Tableau 21) et sans ajout d'eau sur le panneau de saprolite. Le nombre de points de mesure étant important, l'objectif est ici de déterminer les dispersions autour des valeurs non corrigées.



Figure 44 : Panneaux MIS17-1 (gauche) et MIS17-2 (droite)

Le Tableau 21 regroupe, pour les deux panneaux et les deux instruments, le nombre de points de mesure (N), les valeurs moyennes (M), les dispersions ( $\sigma$ ) et les coefficients de variation (CV). Les coefficients de variations sont obtenus en divisant la dispersion par la moyenne.

Panneau	Appareil	N	Ni			Fe		
			M	$\sigma$	CV(%)	M	$\sigma$	CV(%)
MIS17-1 (SAP)	Niton	47	3,06	1,402	<b>45,8</b>	9,15	4,424	<b>48,3</b>
	XMET	41	3,83	1,576	<b>41,1</b>	10,24	6,643	<b>64,9</b>
MIS17-2 (LAT)	Niton	42	0,52	0,083	<b>16</b>	28	2,096	<b>7,5</b>
	XMET	49	0,97	0,241	<b>25</b>	38,7	4,178	<b>10,8</b>

Tableau 21 : Moyennes et dispersions sur panneaux MIS17-1 et MIS17-2

Les coefficients de variation sont du même ordre de grandeur quel que soit l'instrument considéré. Ils sont plus faibles dans le panneau de latérite par rapport au panneau de saprolite.

Dans le panneau de saprolite, les coefficients de variation sont d'environ 50 % pour le nickel et pour le fer. La dispersion est donc très importante. Dans le panneau de latérite, le coefficient est d'environ 10 % pour le fer et 20 % pour le nickel.

### 8.3.2. DETERMINATION DES FACTEURS DE CALIBRATION

Les régressions ont été faites à partir des données de référence fournies par NiLAB. En se basant sur les résultats du chapitre 6, les calibrations pour le fer et le nickel sont élaborées respectivement à partir d'une régression simple et d'une régression multiple.

### Fer (régression linéaire simple)

La teneur en fer est corrigée à l'aide d'une relation linéaire simple, *Équation 15* :

*Équation 15*

$$[Fe_2O_3]_b = a \times [Fe]_b + b$$

où  $[Fe_2O_3]_b$  est la concentration corrigée,  $[Fe]_b$  la concentration mesurée (élément ou oxyde selon l'appareil) et  $(a, b)$  les facteurs de la régression linéaire simple. La calibration étant faite à partir de mesures sur front, les paramètres  $a$  et  $b$  corrigent simultanément l'atténuation du film, la teneur en eau à saturation et tous les effets physiques (granulométrie etc.).

Le Tableau 22 regroupe les coefficients de calibration obtenus pour le fer et pour les trois instruments. A noter que les valeurs indiquées ne sont valables qu'avec les films protecteurs utilisés dans le cadre du projet (Tableau 2).

pXRF	a	b
Niton (Fe)	2,878	-7,518
XMET (Fe)	2,202	-11,479
Titan (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1,617	-4,081

Tableau 22 : Facteurs de calibration (fer)

Après correction, les valeurs sont exprimées en oxyde quel que soit l'instrument.

### Nickel (régression linéaire multiple)

La teneur en nickel est corrigée à l'aide d'une relation linéaire multiple, *Équation 16* :

*Équation 16*

$$[Ni] = a \times [Ni]_b + b \times [Ni]_b \times [Fe]_b + c$$

où  $[Ni]$  est la concentration corrigée en nickel,  $[Ni]_b$  est la concentration mesurée en nickel,  $[Fe]_b$  est la concentration mesurée en Fer (élément ou oxyde selon l'appareil) et  $(a, b, c)$  sont les facteurs de la régression linéaire multiple.

Le Tableau 23 regroupe les coefficients de calibration obtenus pour le nickel et pour les trois instruments. Les points MIS19-2 et MIS19-3 ne sont pas pris en compte dans la régression, que ce soit avec le Niton ou le XMET, car les teneurs mesurées sont très éloignées de la teneur de référence de NiLAB (comme l'est aussi la mesure du second laboratoire).

pXRF	a	b	c
Niton	1,16	0,023	0,672
XMET	0,7766	0,0004	0,7581
Titan	1,2190	-0,0014	0,4796

Tableau 23 : Facteurs de calibration (nickel)

Remarque : le terme b est très faible dans le cas du XMET, cela signifie que la FX secondaire est négligeable. Cela vient peut-être du fait que la mise à saturation diminue la teneur en fer (dilution) et que l'on tombe dans une plage où l'algorithme fonctionne correctement. Pour mémoire, sur échantillons secs, le terme b était de 0,0164 pour le Niton et de 0,0077 pour le XMET.

Le Tableau 24 reprend les éléments du Tableau 20 mais remplace les teneurs pXRF mesurées par les teneurs corrigées et le complète avec le nombre de mesures N.

Les nombres en caractère gras et de couleur noire ou rouge correspondent à des écarts, jugés importants entre les deux laboratoires (NiLAB et Lab2), supérieurs à 0,2 % pour le nickel par rapport à NiLAB et supérieurs à 2 % pour l'oxyde de fer toujours par rapport à NiLAB. Ces écarts peuvent être dus à la méthode de mise à saturation mais aussi à d'autres paramètres tels que la granulométrie ou l'hétérogénéité des teneurs.

La méthode de calibration étant globale, elle inclue tous les effets. Il est donc difficile d'imputer une erreur à une cause plutôt qu'à une autre. Néanmoins, si la teneur en eau est supérieure ou inférieure à la teneur de saturation, les teneurs en nickel et fer devraient être sous ou sur estimées en même temps. Une mise à saturation ayant été effectuée avant la mesure avec chacun des instruments, ce problème pourrait survenir avec l'un d'eux mais pas forcément avec tous. Sur les 18 panneaux mesurés, cette situation se produit 2 fois avec le Niton, 1 fois avec le XMET et 2 fois avec le Titan (Valeurs en rouge dans le Tableau 24).



Nom	N	Litho	T	Ni					Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
				NiLAB	Lab2	Niton	XMET	Titan	NiLAB	Lab2	Niton	XMET	Titan
MIS13-1	20	LAT	G	2,10	2,17	<b>1,90</b>	2,04	2,08	<b>54,00</b>	<b>55,96</b>	<b>49,03</b>	55,29	53,47
MIS13-2	20	LAT	G	1,31	1,33	1,48	1,33	1,34	71,30	72,09	74,99	<b>66,93</b>	71,14
MIS13-3	11	SAP	A	4,47	4,52	4,53	4,55	4,40	19,70	19,76	18,97	<b>17,46</b>	<b>17,49</b>
MIS13-4	12	SAP	A	3,54	3,57	3,39	<b>3,28</b>	3,49	17,10	17,10	17,06	16,21	17,42
MIS13-5	11	SAP	A	2,36	2,39	2,31	<b>2,56</b>	2,45	21,90	22,03	<b>25,37</b>	23,33	<b>25,57</b>
MIS13-6	20	LAT	G	1,53	1,55	1,44	1,55	1,52	53,00	53,54	53,32	<b>57,04</b>	<b>56,10</b>
MIS16-1	25	LAT	G	1,83	1,84	1,80	<b>1,55</b>	1,70	73,60	73,96	<b>77,44</b>	<b>66,78</b>	<b>76,47</b>
MIS16-2	25	LAT	G	1,39	1,41	1,54	1,52	1,45	71,00	71,48	70,95	<b>76,06</b>	<b>68,34</b>
MIS16-3	20	SAP	G	2,05	2,09	2,17	2,23	<b>2,41</b>	31,00	31,25	<b>33,10</b>	<b>35,56</b>	<b>36,27</b>
MIS16-4	16	SAP	G	2,09	2,09	2,19	2,26	1,99	22,10	22,12	<b>26,01</b>	22,10	19,92
MIS17-2	42	LAT	A	1,62	/	1,61	1,53	/	74,90	/	73,34	73,65	/
MIS19-1	25	LAT	G	1,75	1,79	<b>1,55</b>	1,67	<b>1,56</b>	61,90	62,70	<b>55,40</b>	63,19	<b>54,62</b>
MIS19-2	10	LAT	A	<b>3,34</b>	<b>2,88</b>	/	/	/	<b>23,40</b>	<b>27,86</b>	<b>26,57</b>	25,22	/
MIS19-3	23	LAT	A	<b>3,10</b>	<b>2,74</b>	/	/	/	41,10	42,11	40,10	41,82	/
MIS19-4	10	LAT	T	1,65	1,65	1,68	1,70	/	<b>43,00</b>	<b>45,03</b>	<b>39,96</b>	41,95	/
MIS20	11	SAP	A	<b>2,69</b>	<b>2,43</b>	2,75	<b>2,46</b>	/	<b>12,60</b>	<b>15,24</b>	13,23	11,87	/
MIS21	25	LAT	G	<b>1,41</b>	<b>1,27</b>	1,42	1,54	1,44	27,90	27,26	<b>23,92</b>	<b>25,53</b>	27,14
MIS22	24	LAT	G	1,52	1,56	1,55	1,54	1,53	<b>67,80</b>	<b>73,56</b>	68,52	67,31	68,36
Ecart type	/	/	/	/	/	0,07	0,09	0,10	/	/	1,89	1,90	2,11

Tableau 24 : Synthèse des résultats après correction

La Figure 45 montre les résultats obtenus après correction des teneurs en fer et nickel.

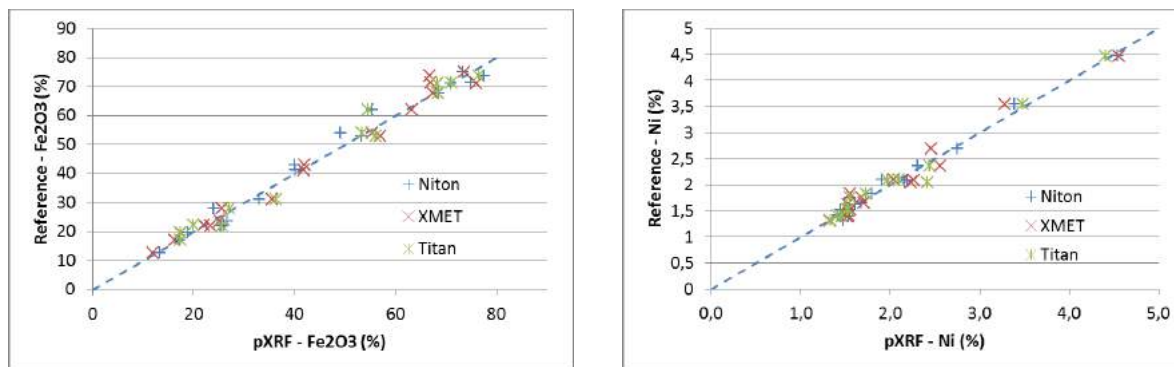


Figure 45 : Résultats obtenus après calibration des instruments sur front

Les coefficients de détermination  $R^2$  sont élevés, 0,9822 (Ni) et 0,9803 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) pour le Niton, 0,9669 (Ni) et 0,9821 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) pour le XMET et 0,9789 (Ni) et 0,9787 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) pour le Titan. Cela montre donc que les relations sont fortement linéaires entre les teneurs corrigées et les teneurs de référence.

Certains points sont néanmoins éloignés de la bissectrice et l'écart peut être supérieur à 0,2 % pour le nickel et dépasser les 6 % pour le fer. Néanmoins, l'écart type est limité puisqu'il est de l'ordre de 0,1 % pour le nickel et de 2 % pour le fer. Les teneurs peuvent donc être encadrées de la manière suivante :  $[\text{Ni}] \pm 0,1 \%$  et  $[\text{Fe}_2\text{O}_3] \pm 2 \%$ .

Ces résultats montrent que la méthode de mise à saturation, malgré sa simplicité, est une méthode fiable ou en tout cas prometteuse. Elle souffre néanmoins d'un handicap, celui d'être dépendante de facteurs comme probablement la météorologie, la nature du minerai et très certainement l'opérateur. Seules des campagnes de calibration sur un plus grand nombre de panneaux permettront *in fine* de la valider et surtout, de déterminer avec davantage de confiance les erreurs de mesure (représentativité statistique).

En dehors du panneau MIS17-2, toutes les mesures ont eu pour seul but de calibrer les instruments. Cela signifie que les résultats ne peuvent être généralisés à l'ensemble d'un panneau. En effet, et cela est d'autant plus vrai pour les mesures sur grille, la zone mesurée est de petite taille et le nombre de points de mesure important. Le rapport de surface entre un panneau de 15 m<sup>2</sup> et une grille de 25 cm sur 25 cm est de 2000. Pour conserver la même densité de points de mesure, il faudrait donc multiplier le nombre de mesures par 2000, ce qui, bien entendu, est inconcevable. A l'échelle du panneau, se pose alors le problème de la représentativité de la mesure sur un nombre limité de mesures, ce qui est typiquement un problème d'échantillonnage.

## 9. ANALYSE DES MATERIAUX INDURES

La mise à saturation de la zone de mesure n'a de sens que dans les matériaux terreux que l'on rencontre sur des panneaux de latérites et de saprolites très altérées. A l'opposé, dans les saprolites saines, les panneaux peuvent être constitués de roches indurées. Dans cette situation, l'approche vis-à-vis de la mesure pXRF est donc totalement différente.

Les roches les plus saines et les roches très peu altérées contiennent très peu d'eau, au plus quelques pourcents. La teneur en eau dans les roches plus altérées peut atteindre voire dépasser les 10 %.

La Figure 46 montre un panneau de saprolite caillouteuse. La granulométrie y est très variable avec la présence de zones terreuses, de graviers et de blocs de tailles décimétriques.



Figure 46 : Panneau de saprolite caillouteuse

Dans cette situation, la mesure pXRF des roches ne peut se faire qu'en les cassant sur site. Il faut alors chercher à produire des faces les plus planes possibles et suffisamment larges pour recouvrir en totalité les fenêtres des instruments. Pour cela, seuls les roches ou fragments de roches de taille supérieure à 1 cm peuvent être analysés.

Afin de calibrer les instruments, dix roches ont été prélevées sur le panneau de saprolite de la Figure 46. Au laboratoire, elles ont ensuite été brossées et cassées en plusieurs fragments à l'aide d'un marteau de géologue. Trois d'entre eux sont présentés sur la Figure 47.



Figure 47 : Echantillons de roches prélevés sur le panneau de saprolite

Cinq mesures pXRF ont été effectuées avec le Niton et le XMET sur chaque fragment de roche, dix l'ont été avec le Titan. Les appareils sont protégés par des films (Niton/Kapton, XMET/scotch et Titan/Mylar) et chaque mesure dure 10 s, les configurations sont donc identiques à celles mises en œuvre sur le terrain (analyse des éléments lourds uniquement).

Les fragments ont ensuite été envoyés dans un laboratoire d'analyse afin d'être broyés et analysés par XRF. Le Tableau 25 regroupe les teneurs en eau, en nickel et en oxyde de fer des dix roches analysées.

Ech n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H %	0,7	5,2	3,1	14,0	12,3	0,4	10,5	0,3	1,9	0,6
Ni (%)	0,29	1,87	0,67	2,30	2,41	0,24	2,68	0,25	0,27	0,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	7,42	10,06	8,04	12,34	13,44	7,74	10,30	7,55	7,64	7,64

Tableau 25 : Teneurs en eau, nickel et fer des roches prélevées sur le panneau de saprolite

Les teneurs en eau, en nickel et en fer des roches 1, 6, 8, 9 et 10 (colonnes grisées) sont faibles et quasi constantes. Les autres roches contiennent davantage d'eau, de 3 à 14 %, et les teneurs en nickel et fer augmentent globalement avec la teneur en eau.

La Figure 48 montre les résultats obtenus et les droites de régression pour les trois instruments. La teneur en nickel de l'échantillon 5 mesurée par le Niton étant trop éloignée de la référence, elle n'a pas été prise en compte dans l'analyse. Pour les mêmes raisons, les échantillons 4 et 7 ont été enlevés avec le XMET et le Titan respectivement (Ni uniquement).

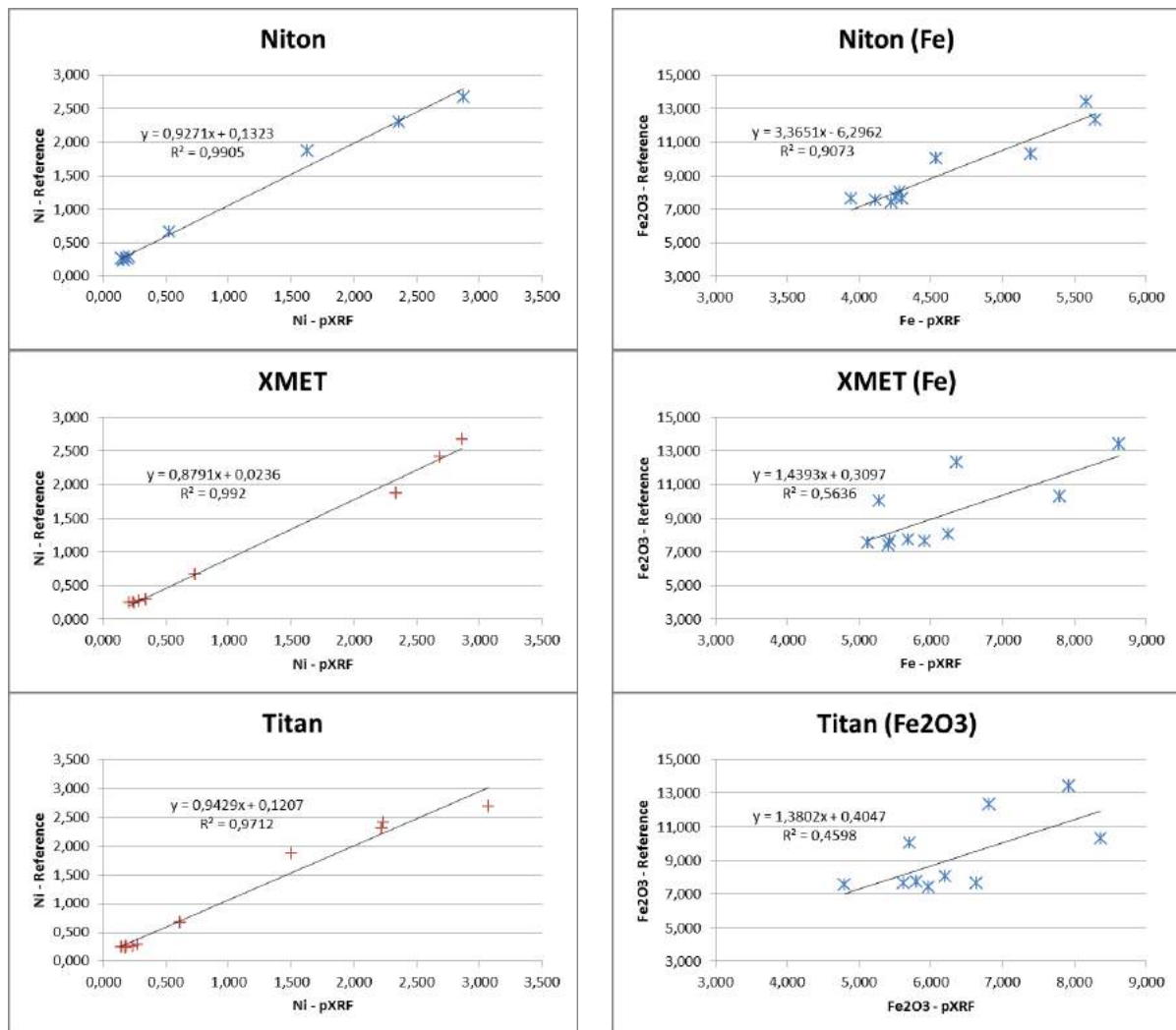


Figure 48 : Calibration des appareils sur échantillons indurés

La Figure 48 montre qu'une correction linéaire pourrait être envisagée pour le nickel avec les trois instruments. Elle montre que pour le fer, aucune règle ne se dégage véritablement, à part peut-être avec le Niton.

La moitié des échantillons prélevés étant de composition chimique très similaire, l'analyse repose au final sur un nombre très limité d'échantillons. En corrigeant les teneurs des éléments en fonction d'une estimation de la teneur en eau ou du degré d'altération de la roche, il serait peut être possible d'améliorer les résultats mais seule une campagne de mesures plus approfondie permettrait de le démontrer.

Bien que le kit d'échantillonnage (Annexe C) n'ait été évalué qu'au laboratoire, c'est dans ce type de situation qu'il serait particulièrement bien adapté. En effet, il permet de broyer l'échantillon finement et de réaliser une pastille directement sur site. Cela étant, sa mise en œuvre paraît trop contraignante dans un contexte d'exploitation (batterie, encombrement). Chaque mineur pourra juger de l'opportunité d'acquérir ce kit en fonction de ses propres contraintes.

## 10. GRANULOCHIMIE

L'analyse granulochimique des matériaux miniers doit permettre, en complément des données fournies par les mineurs, d'alimenter le modèle d'échantillonnage. Elle consiste à déterminer la distribution granulométrique et la chimie associée à chaque classe granulométrique. La granulométrie couvre la gamme des tailles classiquement échantillonnées sur mine, des plus fines jusqu'aux plus grossières (roches dont la taille peut atteindre plusieurs cm).

Le projet ayant pour objectif la mise en œuvre d'appareils portables XRF sur les fronts d'exploitation, les échantillons granuloclassés ont été analysés non seulement par XRF mais aussi par pXRF (Lhuillery, 2017). Cette dernière analyse permet de déterminer les erreurs de mesure associées aux trois instruments en fonction des tailles granulométriques.

### 10.1. DESCRIPTIF DES ECHANTILLONS ANALYSES

Lors de la première mission terrain, quatre panneaux ont été échantillonnés (cf § 7.1.2) : MIS1-C1 (latérite), MIS3-C2 (saprolite), MIS6-1-c1b (latérite) et MIS6-2-c1b (saprolite). Les quatre échantillons prélevés ont ensuite été transmis au laboratoire NiLAB pour être tamisés sous eau.

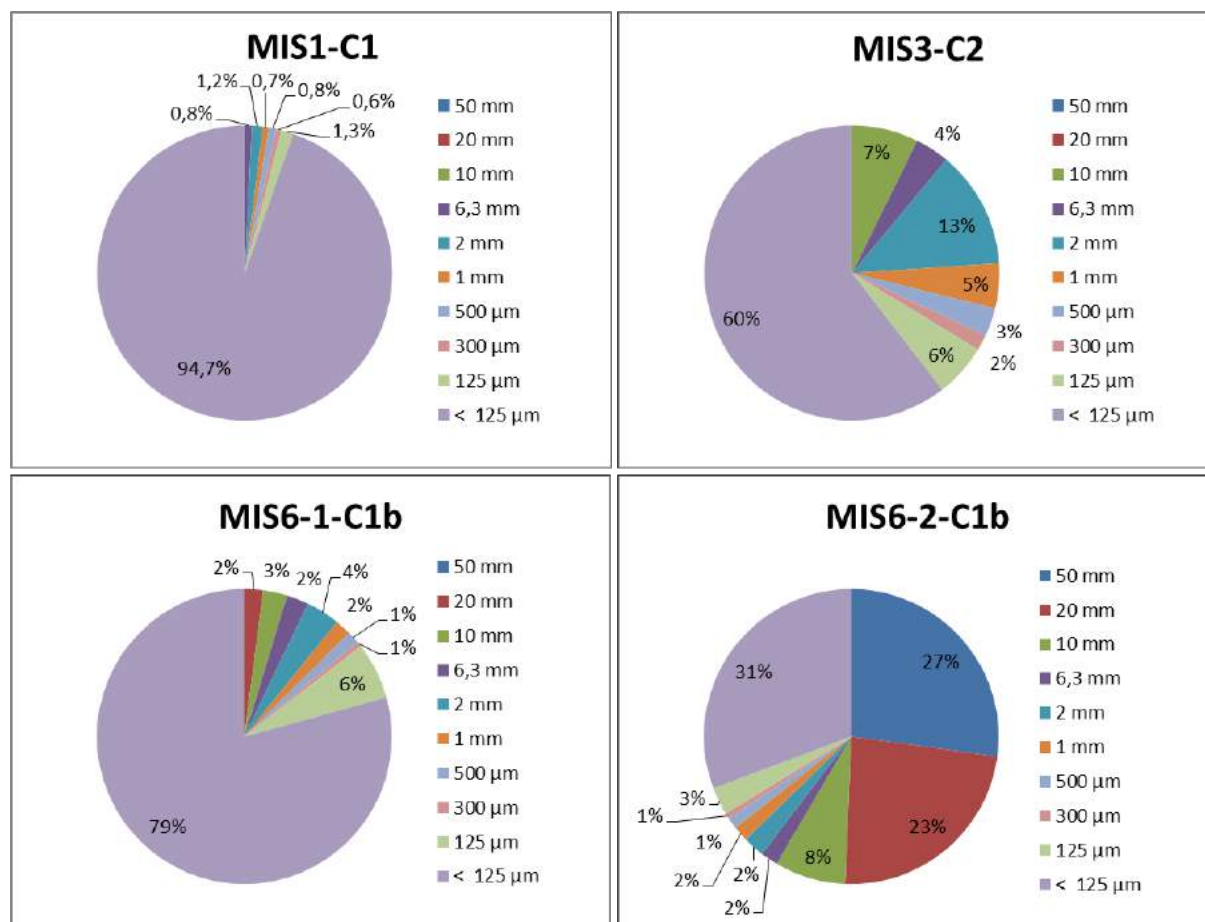


Figure 49 : Répartition granulométrique des quatre échantillons analysés

La Figure 49 donne la répartition des tailles pour chaque échantillon. L'échantillon MIS1-C1 est composé à environ 95 % de particules dont la taille est inférieure à 125 µm. Sa granulométrie maximale est comprise entre 6,3 et 10mm. Il s'agit d'une latérite qui a subi des modifications physiques et chimiques importantes au cours de sa genèse. A l'opposé, l'échantillon MIS6-2-C1b est une saprolite. La proportion massique des fines est bien plus faible, 31 % contre 95 % pour la latérite, et les roches de plus de 10mm représentent 58 %.

La Figure 50 montre les répartitions des teneurs en nickel, fer, silice et magnésium en fonction des tailles granulométriques. Les fractions 50MM-1, 50MM-2 et 50MM-3 correspondent à 3 roches sélectionnées dans la fraction > 50 mm de l'échantillon MIS6-2-C1b. La teneur en oxyde de fer de la fraction <125 µm de l'échantillon MIS1-C1 est supérieure à 70 %, les fractions supérieures contiennent aussi du fer mais en importance moindre. Cet échantillon ne contient pratiquement pas de silice ni de magnésium, il s'agit donc bien d'une latérite. A l'opposé, l'échantillon MIS6-2-C1b contient seulement 30% d'oxyde de fer dans la fraction < 125µm et environ 10 % dans les autres. Les teneurs en silice et magnésium sont importantes, 50 % et 20 % respectivement, cet échantillon présente toutes les caractéristiques d'une saprolite.

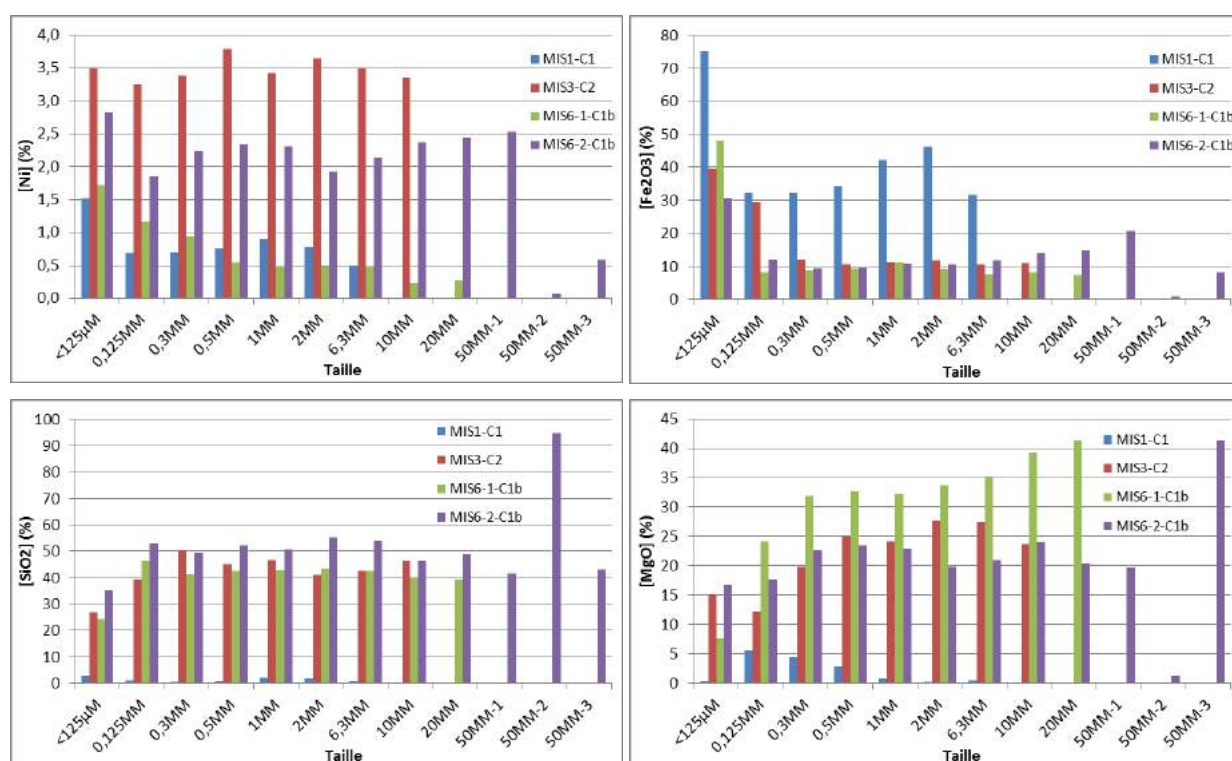


Figure 50 : Granulochimie (XRF) des quatre échantillons analysés

L'objectif principal des mesures pXRF sur échantillons granuloclassés étant de mettre en évidence des hétérogénéités au sein de la matière en vue de concevoir un modèle d'échantillonnage, seuls quelques résultats obtenus sur l'échantillon MIS6-2-C1b sont présentés dans les paragraphes suivants. L'ensemble des données est exploité dans le cadre de l'établissement du modèle d'échantillonnage au cours du chapitre 11.

## 10.2. PROTOCOLE DE MESURE

Les mesures ont été faites sur un total de 36 fractions granulométriques. Le nombre d'échantillons est en fait double puisque chaque fraction brute a ensuite été pulvérisée. Deux séries de mesures indépendantes ont été faites, la première pour mesurer les éléments lourds et légers (mesure de 60 secondes) et la seconde pour mesurer uniquement les éléments lourds (mesures de 10 secondes). Les teneurs et dispersions sont issues de quatre

à cinq mesures sur les fractions les plus fines et jusqu'à 10 ou 12 mesures pour les plus grossières.

La Figure 51 présente les différentes fractions granulométriques de l'échantillon MIS6-2-C1B. Les fractions brutes et broyées sont respectivement alignées sur la partie supérieure et inférieure de l'image.

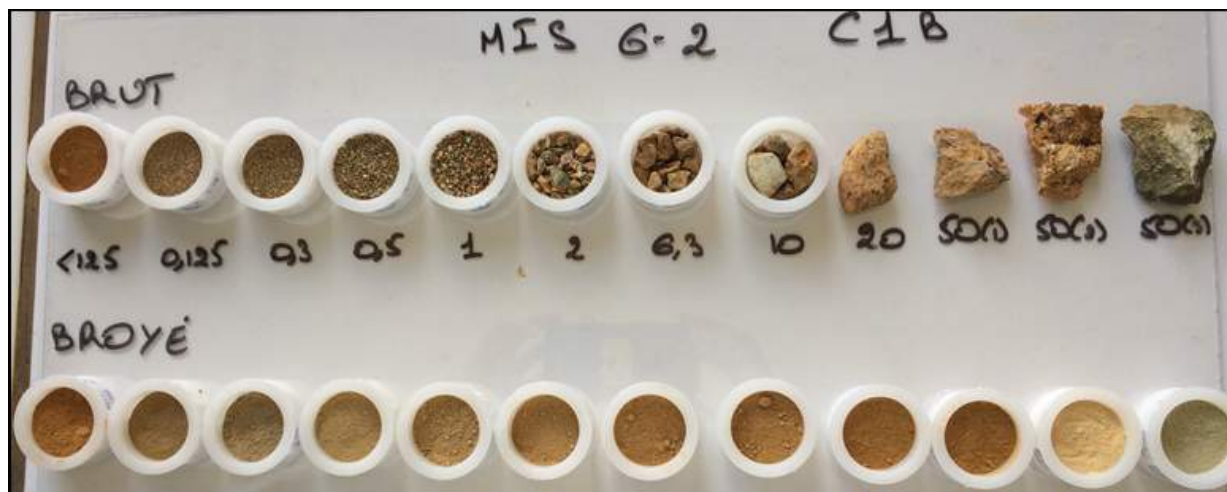


Figure 51 : Fractions brutes et broyées de l'échantillon MIS6-2-C1b

La matrice correspondant à chaque fraction granulométrique pouvant être différente (gamme et rapport des teneurs) de la matrice correspondant à l'échantillon initial, un nouveau jeu de calibration (régression multiple pour le Niton et le XMET, régression simple pour le Titan) a été produit pour l'analyse des éléments lourds. Ils sont regroupés dans le Tableau 26.

		Niton	XMET	Titan
Fe	a	1,1645	1,0058	0,7658
	b	-0,2952	-1,1164	0,0599
Ni	a	1,0528	0,7357	1,0703
	b	0,0225	0,0110	0,0757
	c	0,0678	0,0627	/

Tableau 26 : Facteurs de calibration issus des échantillons granuloclassés pulvérisés



### 10.3. RESULTATS

La Figure 52 permet de comparer visuellement, pour chaque fraction granulométrique de l'échantillon MIS6-2-C1b, les teneurs en fer corrigées sur échantillons bruts et pulvérisés avec la teneur de référence (NiLAB).

Dans le cas du fer, on note qu'il est correctement mesuré avec les appareils pXRF lorsque la taille des grains est inférieure à 2 mm, que l'échantillon soit brut ou pulvérisé. Toujours dans cette gamme granulométrique, on note cependant une augmentation de l'erreur de mesure avec la taille. Cette évolution est compréhensible puisque l'échantillon est de moins en moins homogène et que des espaces vides se forment entre les grains. Au-delà de 2 mm, on note des différences de plus en plus importantes avec la teneur de référence lorsque l'échantillon est brut. La teneur pXRF est systématiquement sous-estimée, sauf pour la fraction 20-50 mm. Entre 2 mm et 10 mm, les espaces vides sont de plus en plus importants et les grains ne recouvrent pas entièrement la tête de mesure. C'est un véritable problème ici mais sur le terrain, les espaces vides sont généralement comblés par des fractions plus fines. Au-delà d'1 cm, la fenêtre est entièrement recouverte par l'échantillon de roche mais la surface de mesure n'est pas entièrement plane. Outre le fait que les teneurs ne sont pas forcément uniformes sur la surface de la roche, les erreurs peuvent ici être imputées à l'irrégularité de surface (surface non plane). Les différences et les dispersions sont logiquement beaucoup plus faibles lorsque l'échantillon est pulvérisé, sauf pour la fraction 20-50 mm. La teneur en nickel ne peut expliquer cet écart, une seconde mesure de référence sur cette fraction permettrait de vérifier si elle est juste ou erronée.

S'agissant du nickel (Figure 53), les mêmes remarques peuvent être formulées au niveau des espaces vides et des irrégularités de surface, Les résultats sur fractions broyées sont cohérents avec les références NiLAB, sauf à nouveau pour la fraction 20-50 mm, En dessous de 2 mm, les résultats sur échantillons bruts semblent moins bons que pour le fer, Il est possible que contrairement au fer qui est présent dans tous les grains, ce ne soit pas le cas pour le nickel, Autrement dit, l'hétérogénéité des teneurs entre grains est beaucoup plus marquée pour le nickel que pour le fer. Les erreurs de mesure observées sont en fait directement liées à l'hétérogénéité des minerais considérés (et en particulier à leur hétérogénéité de constitution) et seront expliquées au chapitre 11.

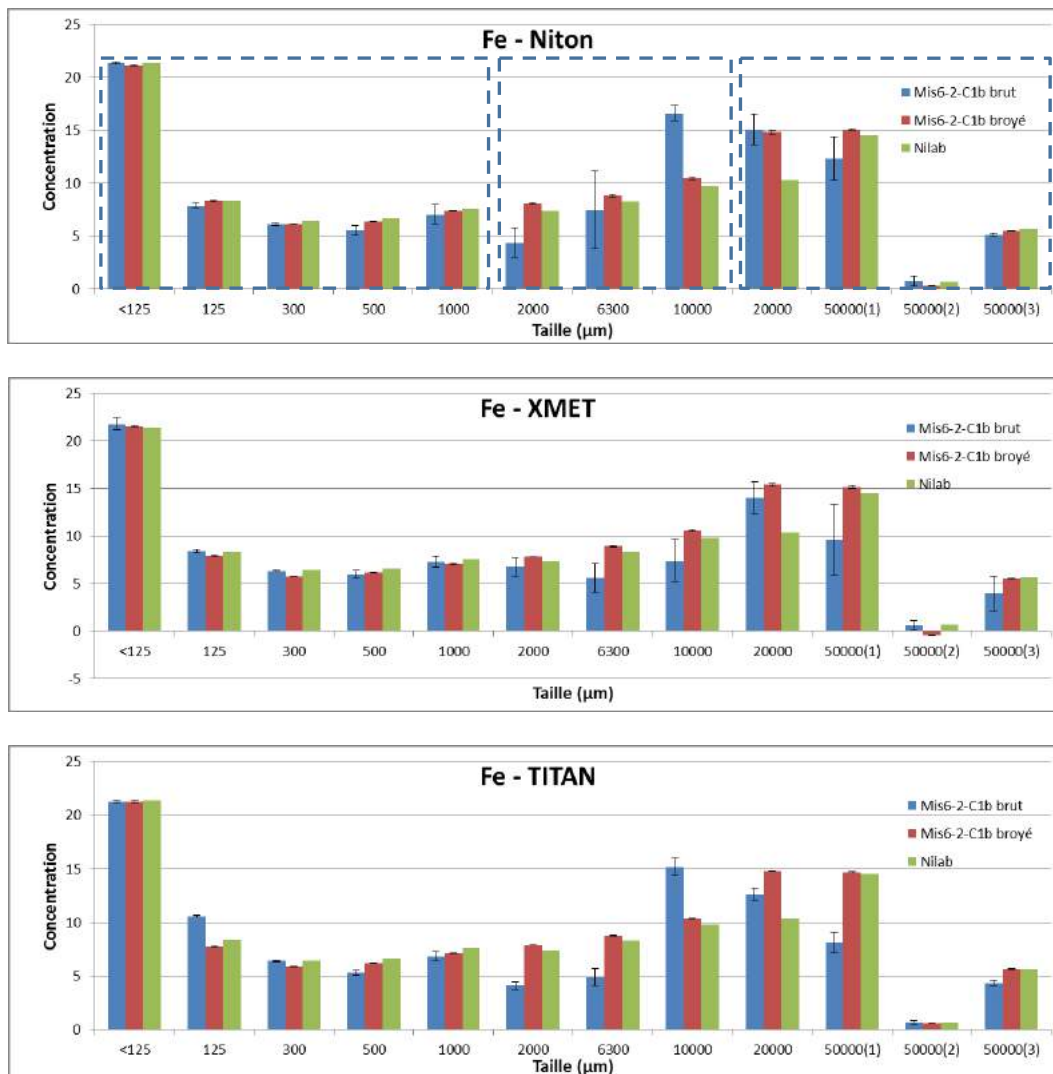


Figure 52 : Graphique des résultats calibrés du MIS6-2-C1b – Fer

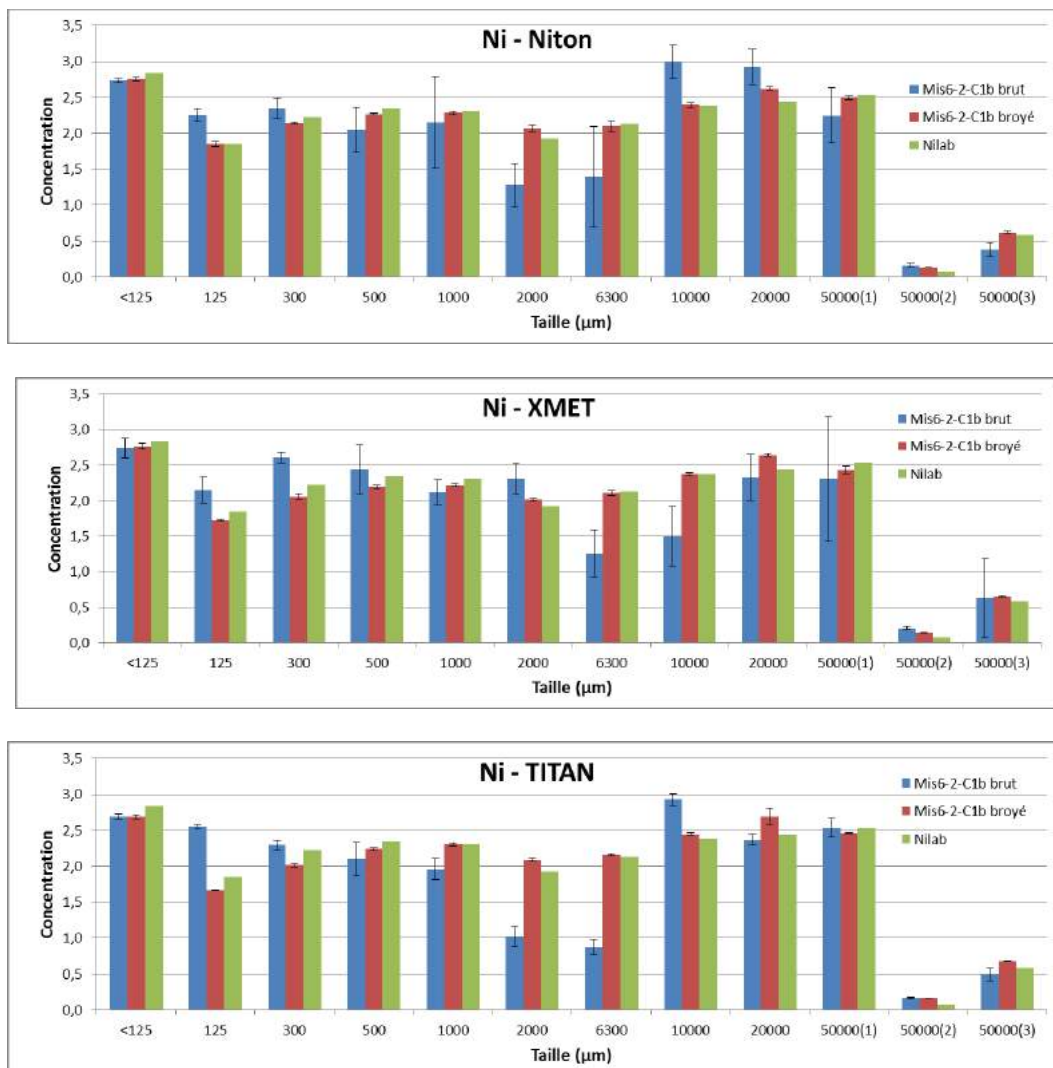


Figure 53 : Graphique des résultats calibrés du MIS6-2-C1B – Nickel

## 11. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE

### 11.1. CONTEXTE – PROBLEMATIQUE – OBJECTIFS

Les études précédemment menées sur l'utilisation de la fluorescence X portable (pXRF) pour la mesure des teneurs en nickel des minerais de Nouvelle-Calédonie (Quiniou et Laperche, 2011 ; Gascaud, 2015 et Buewaert, 2015) ont montré que, sous réserve d'une mise en œuvre rigoureuse respectant certaines précautions et d'une calibration soignée de l'appareil, il était possible d'obtenir des résultats très proches des analyses de références réalisées en laboratoire.

Ces études ont néanmoins montré qu'en plus de la nécessité et de l'importance d'une bonne calibration de l'instrument utilisé, une bonne connaissance des matériaux à analyser était nécessaire, particulièrement en ce qui concerne la granulométrie, l'hétérogénéité et le taux d'humidité des matériaux analysés. Ce sont en effet principalement ces trois paramètres qui permettent d'expliquer les écarts entre les analyses de terrain et de laboratoire.

La problématique du taux d'humidité qui a déjà été présentée (Chap. 8) ne sera pas traitée dans ce chapitre, seules seront traitées la granulométrie et l'hétérogénéité (ou plutôt les hétérogénéités) des minerais sur lesquels les mesures sont effectuées. Ces deux paramètres vont influencer fortement la précision des résultats d'analyses et la stratégie d'échantillonnage à mettre en œuvre.

Par ailleurs, en raison de son principe même, la mesure à l'aide d'un pXRF ne considère qu'un échantillon extrêmement réduit, que ce soit en termes de masse ou de volume pris en compte. Celui-ci peut être estimé à partir d'une part, de la taille du faisceau de rayons X émis par l'appareil et d'autre part, de la profondeur d'analyse. En considérant les trois appareils testés dans le cadre de cette étude (Titan, XMET et Niton), le faisceau de rayons X a un diamètre compris entre 0,8 et 1 cm et une profondeur d'analyse de l'ordre de 0,2 mm. Pour chaque analyse, on travaille donc sur la base d'un volume analysé compris entre 0,010 cm<sup>3</sup> et 0,016 cm<sup>3</sup>, ce qui correspond, en tenant compte de la densité moyenne d'une latérite ou d'une saprolite, à des masses d'échantillons réellement analysées inférieures au gramme, de l'ordre de quelques dizaines de milligrammes. Dans des conditions de mesures *in situ* sur matières brutes, non préparées, cet échantillon de quelques dizaines de milligrammes peut n'être constitué que de quelques grains, voire selon la granulométrie, que d'une seule particule.

En termes de représentativité d'un échantillon de ce type au regard de la teneur considérée, il est aisé de se rendre compte que celle-ci peut être très rapidement toute relative (voire très faible) et ce, d'autant plus que le matériau est hétérogène. Il devient donc important de déterminer, pour chaque type de minerai et de gisement considéré, les principales sources d'hétérogénéités, afin d'être en mesure de quantifier (ou au moins d'estimer) la représentativité des échantillons pris en compte et, par là-même, la précision des résultats obtenus. L'établissement de ce « modèle d'hétérogénéité » permet alors de proposer, pour chaque type de gisement ou de minerai considéré, une stratégie d'échantillonnage garantissant la représentativité des échantillons constitués et celle des mesures réalisées *in situ*.

## 11.2. ECHANTILLONNAGE ET HETEROGENEITES

L'échantillonnage est destiné à obtenir l'estimation d'une variable à partir d'un échantillon, c'est-à-dire d'une petite fraction, de la population concernée (du gisement dans le cas présent). Dès la mise en œuvre de l'échantillonnage, il est nécessaire et fondamental d'assurer la représentativité de l'échantillon prélevé vis-à-vis de la totalité du gisement (ou du front de taille) investigué et au regard de la grandeur suivie. Pourtant, quel que soit le soin apporté à la préparation d'une campagne d'échantillonnage, au choix des options techniques et à la réalisation proprement dite, des erreurs d'échantillonnage seront irrémédiablement commises. Les plus irréductibles de ces erreurs sont liées aux différentes hétérogénéités de la matière échantillonnée et peuvent être subdivisées en plusieurs composantes principales : l'erreur fondamentale d'échantillonnage, l'erreur de ségrégation et les erreurs dites de préparation et de prélèvement.

### 11.2.1. HETEROGENEITE ET MATIERE

Le terme *d'hétérogénéité* est employé pour définir l'absence d'uniformité d'une certaine grandeur entre tous les éléments constitutifs d'une population donnée. Le cas d'une uniformité parfaite de cette grandeur est qualifié *d'homogénéité*. La définition d'une hétérogénéité implique de parfaitement préciser la grandeur à laquelle elle se réfère, ainsi que la population au sein de laquelle elle est étudiée. Une matière donnée peut, en effet, se révéler à peu près homogène au regard d'une grandeur (par exemple sa granulométrie) mais être fortement hétérogène vis-à-vis d'une autre (la teneur en nickel de ses éléments constitutifs, par exemple).

Pour ce qui est de la population au sein de laquelle l'hétérogénéité est définie, il est possible de se placer à l'échelle des plus petits éléments insécables constitutifs de la matière pris individuellement (les particules, les grains ou les fragments) ou de considérer plutôt des groupes formés de ces particules. Deux types d'hétérogénéités de la matière sont alors définis :

- *L'hétérogénéité de constitution*, qui résulte des fréquences et des particularités physico-chimiques des particules individuelles de la matière, dans l'état de morcellement où celle-ci se trouve. Elle est uniquement liée aux propriétés intrinsèques (composition chimique, masse, taille, etc.) de chaque élément individualisé de la matière et elle est indépendante de leur distribution spatiale ; à ce titre, l'hétérogénéité de constitution est une grandeur définie et invariante pour un lot de matière donné. Le mélange et l'homogénéisation n'ont aucune influence sur elle.
- *L'hétérogénéité de distribution*, qui résulte principalement de la distribution spatiale (ou temporelle) non aléatoire des particules au sein du lot, ou à l'intérieur des groupes pouvant être formés en son sein. Elle dépend par conséquent aussi de la taille des groupes de particules, sur lesquels sont effectuées les observations, ainsi que de l'hétérogénéité de constitution de la matière étudiée. En effet, une matière de constitution homogène ne présente aucune distribution hétérogène ; *a contrario*, plus la constitution est hétérogène, plus la distribution a des chances de l'être aussi.

La Figure 54 résume et illustre de façon simplifiée, les deux types d'hétérogénéité de la matière, tels qu'ils viennent d'être définis.

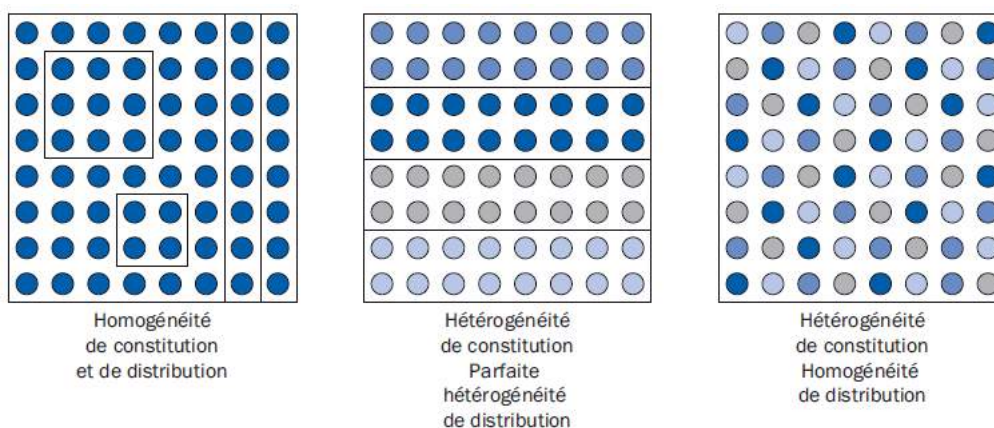


Figure 54 : Types d'hétérogénéité de la matière

Tout lot de matière susceptible d'être étudié et analysé peut donc être considéré comme étant formé de la réunion d'un certain nombre de particules (ou de fragments), ce qui a pour conséquence d'engendrer systématiquement une hétérogénéité, si petite soit-elle.

### 11.2.2. HETEROGENEITE ET ERREUR D'ECHANTILLONNAGE

Toute matière doit donc être considérée comme hétérogène. L'homogénéité parfaite ne devient alors qu'une limite théorique inaccessible pour laquelle toute erreur d'échantillonnage aurait disparu : la plus petite partie du lot initial posséderait alors rigoureusement les mêmes propriétés que celui-ci, pour ce qui concerne, en tout cas, la grandeur étudiée. Autant dire que cette limite n'existe pas dans le cas présent. En acceptant cette hypothèse d'hétérogénéité, il est facile d'admettre que n'importe quelle partie du lot à analyser n'aura jamais les mêmes propriétés que celui-ci. Le résultat d'une analyse effectuée sur une telle fraction risque alors, de n'avoir aucun sens si elle est transposée telle quelle à l'intégralité de l'objet.

A titre d'exemple, il suffit de considérer un lot formé de quatre types de particules de compositions différentes (Figure 55). Le tirage au sort d'un seul individu ne permettra en aucun cas d'avoir une quelconque idée de l'hétérogénéité au regard de la composition des éléments du lot de départ. Pour accroître les chances d'estimer au mieux la composition du lot, il est nécessaire de prélever un nombre minimum d'individus, ce nombre conditionnant directement la précision avec laquelle la composition du lot est connue.

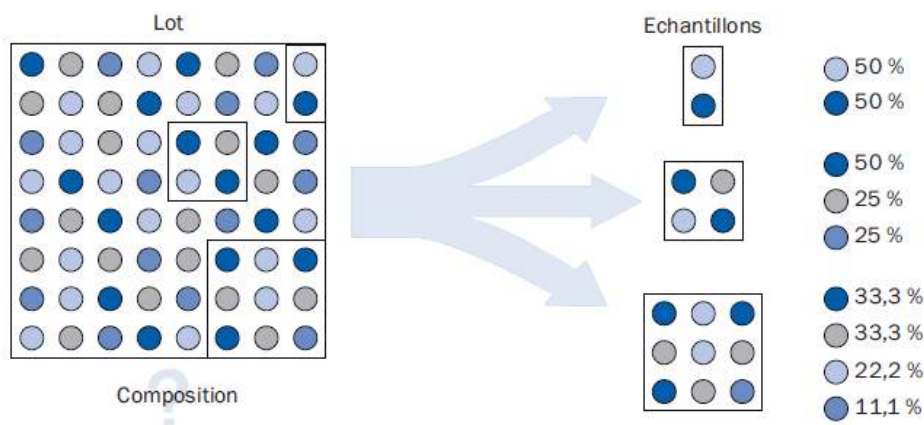


Figure 55 : Taille d'échantillon et erreur d'échantillonnage

Considérer toute matière comme étant hétérogène conduit donc à admettre que n'importe quelle fraction ne peut absolument pas être représentative du lot initial. C'est par là-même accepter le fait que le résultat de la mesure d'une grandeur obtenu sur une telle fraction soit entaché d'erreurs par rapport à sa véritable valeur au sein du lot original.

L'échantillonnage d'une matière hétérogène est donc un processus aléatoire qui engendre des erreurs d'échantillonnage.

Entre le lot initial et l'échantillon destiné à l'analyse, il existe en fait non pas une, mais toute une série d'erreurs d'échantillonnage qui sont susceptibles d'entacher la valeur de la grandeur suivie, déterminée sur l'échantillon, par rapport à sa valeur vraie au sein du lot et par-là même la représentativité de l'échantillon. Certaines de ces erreurs peuvent être éliminées en apportant un soin particulier aux différentes manipulations lors de la constitution de l'échantillon : il s'agit des *erreurs de préparation et de prélèvement*. Elles sont dues à la perte ou à l'apport de matière (poussières, mauvais nettoyage des appareils, contamination par l'appareillage), à l'altération chimique (échauffement, évaporation) ou physique (bris de fragments, entre autres) du caractère étudié, à la négligence ou la maladresse (volontaire ou involontaire) du ou des opérateurs (mélanges accidentels, oublis, mauvais étiquetage), etc.

D'autres erreurs peuvent être réduites, sinon annulées. C'est le cas de l'*erreur de ségrégation*, due à l'hétérogénéité de distribution (spatiale ou temporelle) des différents constituants au sein du lot. L'homogénéisation de la totalité du lot à analyser (par mélange, par exemple) peut permettre de la réduire et plus rarement de l'annuler. Lorsqu'il n'est pas possible d'homogénéiser physiquement le lot par mélange, il est nécessaire d'effectuer un maximum de prélèvements élémentaires sur l'intégralité de la matière, ce qui revient à faire un mélange "artificiel".

Il existe enfin une erreur irréductible sans modification de l'état physique de la matière : l'*erreur fondamentale d'échantillonnage*. Elle est étroitement liée à l'hétérogénéité de constitution de la matière et correspond à une limite idéalement atteinte lorsque toutes les particules ou les fragments ont une chance égale d'être prélevées dans l'échantillon. De plus, elle est inversement proportionnelle à la masse d'échantillon prélevée.

Seule l'erreur fondamentale d'échantillonnage peut être estimée par un calcul "*a priori*" issu de la théorie de Pierre Gy (Gy, 1975) et à partir de paramètres caractéristiques de la matière échantillonnée (taille, densité, forme, composition des particules ou des fragments qui composent le lot) selon l'*Équation 17* :

*Équation 17*

$$\sigma^2(EF) = \left( \frac{1}{M_s} - \frac{1}{M} \right) \sum_{i=1}^n t_i m_i \left( \frac{a_i - a}{a} \right)^2$$

avec  $\sigma^2(EF)$  : variance relative de l'erreur fondamentale d'échantillonnage  
 $M_s$  : masse de l'échantillon  
 $M$  : masse du lot à échantillonner  
 $t_i$  : fraction massique de la famille  $i$  dans l'échantillon  
 $m_i$  : masse unitaire moyenne d'une particule de la famille  $i$   
 $a_i$  : valeur mesurée du paramètre étudié dans la famille  $i$   
 $a$  : valeur estimée du paramètre étudié dans le lot.

A partir de la valeur de la variance de l'erreur fondamentale relative d'échantillonnage, la valeur de l'erreur fondamentale relative, égale dans le cas d'une distribution normale, à deux fois l'écart-type, avec un seuil de confiance de 95 % est alors déduite (*Équation 18*) :

*Équation 18*

$$EF = 2\sigma(EF)$$

Toutefois, il importe de garder à l'esprit qu'étant seulement une des composantes de l'erreur totale d'échantillonnage, l'erreur fondamentale est, dans tous les cas, inférieure à cette dernière et ce dans des proportions qui peuvent être considérables et imprévisibles si l'échantillonnage n'est pas effectué correctement. La valeur de l'erreur fondamentale d'échantillonnage correspond donc à un seuil au-delà duquel il devient illusoire de vouloir énoncer une précision sur la détermination de la grandeur suivie.

La variance de l'erreur fondamentale et par conséquent l'erreur fondamentale elle-même, s'annule dans deux cas extrêmes :

- la masse  $M_e$  de l'échantillon est égale à la masse  $M$  du lot ; autrement dit, l'intégralité du lot est analysée, ce qui dans le cas présent est impraticable et plus généralement, sort du cadre de l'échantillonnage ;
- la valeur  $a_i$  est égale à la valeur  $a$  (valeur réelle de la grandeur pour le lot), quel que soit  $i$  ce qui entraîne que la somme  $\sum_{i=1}^n$  est nulle dans ce cas ; une telle propriété pourrait être observée sur une matière de constitution rigoureusement homogène, condition qui n'existe pas dans la nature.

En définitive, l'erreur fondamentale d'échantillonnage ne s'annule jamais dans des conditions susceptibles d'être rencontrées dans la pratique. Elle correspond donc bien à un minimum incompressible et inévitable qu'il est impératif de minimiser, tout en effectuant un échantillonnage correct.

Lors de la caractérisation d'un lot de matière donné, la représentativité des prélèvements<sup>1</sup> réalisés est un point qu'il est essentiel d'assurer. En effet, sans aucune garantie de représentativité d'un échantillon par rapport au milieu duquel il est issu, tout prélèvement n'est en fait représentatif que de lui-même. Dans ces conditions, il devient illusoire (et potentiellement coûteux, voire dangereux) de vouloir extrapoler la valeur d'un résultat de mesure à l'ensemble du gisement initial. Cette notion de représentativité des prélèvements est fortement liée à celle d'hétérogénéité du milieu ou du matériau considéré. Assurer la représentativité d'un échantillonnage passe nécessairement par la mise en œuvre des règles de l'art visant à réduire, sinon à supprimer, chacune des hétérogénéités pouvant affecter le milieu.

Dans certains cas cependant, le caractère fortement hétérogène (en termes de constitution) de certains matériaux fait qu'un échantillon ne pourra être représentatif qu'en prélevant une masse de plusieurs centaines de kilogrammes, voire de plusieurs tonnes. Il est aisé de comprendre que c'est souvent difficilement réalisable en pratique et ce d'autant plus que les

---

<sup>1</sup> Le prélèvement est défini ici comme la quantité de matière extraite du lot pour constituer un échantillon ou dans le cas présent, la quantité de matière soumise à l'analyse du pXRF.



moyens analytiques travaillent sur des masses d'échantillons faibles, voire très faibles. Néanmoins, il reste indispensable de tenir compte de l'hétérogénéité de constitution et de fournir avec les résultats, la valeur de l'incertitude qu'elle engendre lorsqu'une masse donnée de matière est prélevée de façon correcte.

### 11.2.3. MODELISATION DE LA MATIERE

Un problème d'échantillonnage peut être abordé au regard de deux objectifs :

- celui de l'évaluation des erreurs liées à un plan d'échantillonnage donné : quelle est la précision de résultats obtenus à partir d'échantillons prélevés et analysés selon une stratégie donnée ?
- ou celui de la conception d'un plan d'échantillonnage répondant à des objectifs de représentativité : comment les échantillons doivent-ils être prélevés (masses, nombre, répartition) pour assurer une représentativité donnée ?

Dans tous les cas, le préalable essentiel à la résolution du problème consiste en une bonne définition de la grandeur à suivre et de sa traduction dans le choix du modèle de description de la matière à exploiter. La contrainte majeure du calcul de l'erreur fondamentale réside, en effet, dans la description de la matière selon une répartition en classes, en catégories ou encore en familles, de particules les plus homogènes possible vis-à-vis de la grandeur suivie : c'est ce qui est défini comme le « modèle de matière » ou encore le « modèle d'hétérogénéité ». Une fois ce modèle établi (celui-ci incluant les distributions pondérales des classes), il importe alors de déterminer, pour chaque classe, la valeur de la masse moyenne de ses particules.

Dans la pratique, ces données peuvent être acquises à partir d'un spécimen de matière prélevé "a priori" le plus correctement possible et sur lequel sont effectuées les déterminations nécessaires :

- sélections et pesées ;
- dénombrement par comptage ou modélisation granulométrique, la détermination de la masse moyenne d'une quantité triée de classe  $i$  nécessitant d'estimer le nombre  $N_i$  de particules correspondantes ; soit ces particules sont suffisamment grossières pour être comptées, soit  $N_i$  est dénombré, par exemple, d'après une analyse granulométrique permettant d'affecter à chaque sous-classe de granularité constante, un volume et donc une masse unitaire.

Ce premier modèle, issu d'une première analyse d'un spécimen et de l'analyse de données bibliographiques ou provenant d'études antérieures, pourra si besoin être affiné au vu des connaissances de la matière qui ne manqueront pas d'apparaître dans le déroulement des études ultérieures.

## 11.3. LE CAS DES MINERAIS DE NICKEL DE NOUVELLE-CALEDONIE

Comme il vient d'être vu, la définition d'une stratégie d'échantillonnage, incluant à la fois les mesures *in situ* et la constitution d'échantillons « classiques » de contrôle, ne peut valablement se faire que sur la base d'un maximum d'information concernant les hétérogénéités du minerai et du gisement. A partir de ces informations, il peut raisonnablement être établi un modèle d'hétérogénéité, basé sur la minéralogie, des différents gisements de nickel rencontrés en Nouvelle-Calédonie.

Il est rappelé ici qu'un modèle d'hétérogénéité fournit une méthode de description qualitative et quantitative du matériau à échantillonner et permet de prendre en compte simultanément plusieurs critères de description tels que les classes de teneurs, l'humidité et la répartition de l'échantillon en familles homogènes. Dans le cas des gisements de nickel latéritiques et saprolitiques, la granulométrie « naturelle » joue un rôle primordial dans l'hétérogénéité de constitution et de distribution, sachant que la teneur en dépend.

### 11.3.1. DONNEES EXISTANTES COLLECTEES ET INFORMATIONS DISPONIBLES

En vue d'établir le ou les modèles d'hétérogénéité relatifs aux minerais de nickel, dans un premier temps, un maximum de documentation disponible permettant de définir les différentes hétérogénéités au niveau des gisements ou de celui du minerai a été collecté et étudié.

En ce qui concerne le contexte géologique des gisements, la définition des différents faciès, ainsi que leur description (notamment en termes de granulochimie), les documents suivants ont été étudiés :

- la thèse « *Cartographie du régolithe sur formation ultrabasique de Nouvelle-Calédonie : Localisation dans l'espace et le temps des gisements nickélifères* », soutenue le 25 juillet 2014 par B. Sevin.
- la thèse « *Relation entre spéciation et distribution du nickel dans les couvertures d'altération latéritique des roches ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie* », soutenue le 07 janvier 2013 par G. Dublet.
- le rapport final CNRT 2014 du projet NICKAL : « *Projet NICKAL – Typologie des minerais latéritiques de Nouvelle-Calédonie et facteurs de concentration de Co et Ni* », de L. Bailly et al.
- le rapport final CNRT 2014 « *Analyse fine de minerais latéritiques (approches pétrographique, minéralogique, géochimique et isotopique)* », de E. Fritsch et al.
- le rapport CNRT 2011 « *Synthèse finale des études* », livrable du projet Rhéolat 2009, de S. Ennour.
- différents documents relatifs aux mines des massifs de Goro et Tiébaghi, avec notamment les dossiers de déclaration d'ouverture de travaux miniers, les études d'impact et les études géologiques et hydrogéologiques de la caractérisation de l'environnement.

Dans ce type d'approche, il est également intéressant d'avoir un maximum d'information sur les procédures et protocoles mis en œuvre pour l'échantillonnage des fronts de taille, ainsi que sur les méthodes utilisées pour la mesure *in situ* et l'évaluation de la teneur de blocs. Les documents suivants ont ainsi été étudiés :

- le rapport de stage UNC – CNRT – Université d'Orléans de J. Gaschard 2015 « *Analyses des teneurs en métaux dans les sols en contexte minier à l'aide d'appareils portables de spectroscopie à fluorescence X (pXRF)* ».
- le rapport de stage NMC – Institut Polytechnique Lassale Beauvais de K. Buewaert 2015 « *Mise en place d'un protocole d'analyse des échantillons de front par spectroscopie à fluorescence X portatif* ».
- différents documents de procédures rédigés et fournis par la société NMC, parmi lesquels « *PRC-GEO-027 – Utilisation de l'analyseur portatif Niton* », « *PRC-GEO-*

Il ressort de l'étude de ces différents documents que, si la description des différents gisements en termes de faciès et de composition chimique moyenne y est bien documentée, ils contiennent assez peu d'information sur les caractéristiques des minerais et notamment sur la variabilité de ces caractéristiques pour un gisement donné ou à l'échelle d'un front de taille. En particulier, assez peu de données concernant la granulométrie des minerais en place (paramètre pourtant indispensable à prendre en compte dès lors qu'on vise à établir un protocole d'échantillonnage) ont été relevées et encore moins de résultats d'analyses granulochimiques présentant la répartition des métaux suivis au sein des différentes classes granulométriques.

Concernant les procédures et protocoles actuellement pratiqués pour l'échantillonnage des fronts de taille ou les méthodes utilisées pour la mesure *in situ* par pXRF et l'évaluation de la teneur de bloc, là encore, les documents consultés n'abordent pas du tout cet aspect.

A l'issue de l'exploitation de ces documents, il a été constaté un manque de données permettant d'estimer précisément le niveau d'hétérogénéité des principaux minerais de nickel considérés et ainsi de définir un protocole d'échantillonnage représentatif pour chacun d'entre eux. Ces dernières ont donc dû être acquises dans le cadre du présent projet. Cette difficulté concerne la définition de l'hétérogénéité de constitution (à l'échelle de la matière), mais également et surtout de l'hétérogénéité de distribution, notamment spatiale, à l'échelle du front de taille ou plus globalement du gisement.

### 11.3.2. CARACTERISATIONS GRANULOCHEMIQUES ET HETEROGENEITE

Pour permettre la définition de l'hétérogénéité de constitution des minerais considérés, des caractérisations granulochimiques ont été réalisées sur les échantillons prélevés sur les différents faciès pris en compte dans l'étude lors des missions de terrain menées de janvier à avril 2015 (Chapitre 7 ; Laperche et al., 2016).

Ces caractérisations (Chap. 7) ont été réalisées sur deux échantillons de latérites (MIS1-C1 et MIS6-1-C1b) et deux échantillons de saprolites (MIS3-C2 et MIS6-2-C1b).

Pour rappel, chaque échantillon a été criblé/tamisé aux mailles de 50 mm, 20 mm, 10 mm, 6,3 mm, 2 mm, 1 mm, 500 µm, 300 µm et 125 µm. Les courbes granulométriques résultantes (exprimées en % de passants cumulés) sont présentées sur la Figure 56.

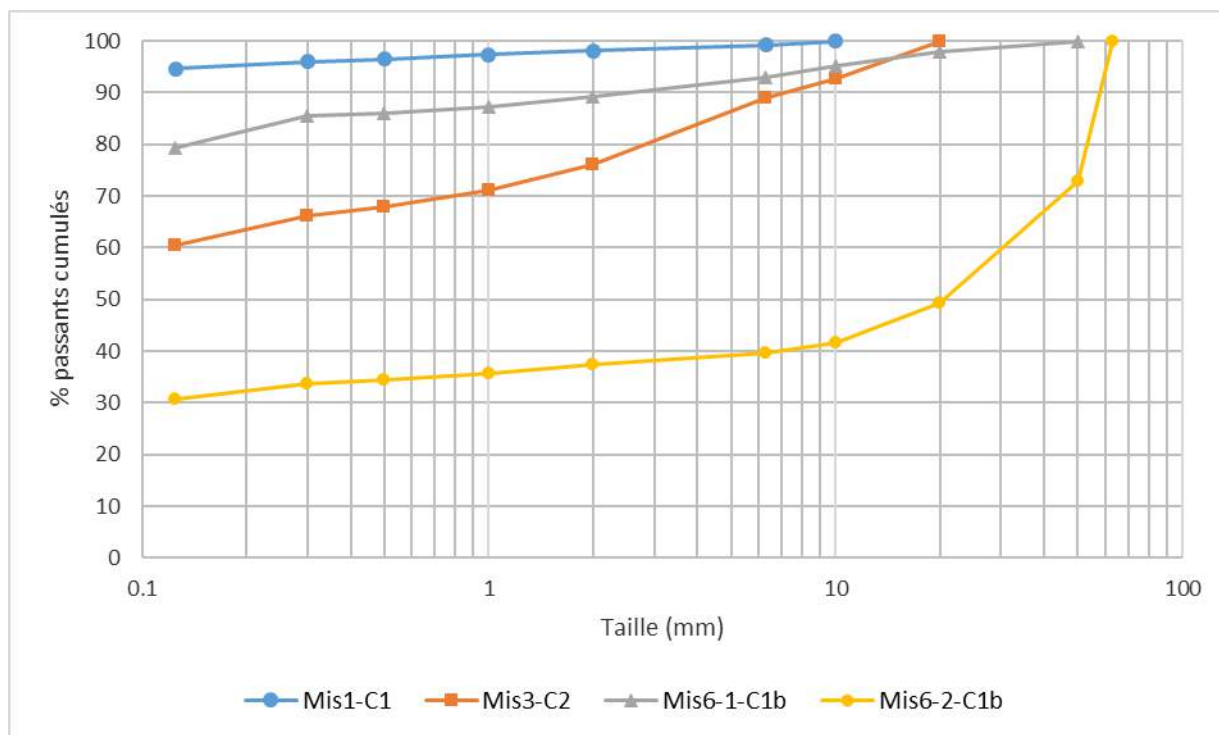


Figure 56 : Compositions granulométriques des 4 échantillons étudiés

Sur chacune des classes granulométriques ainsi individualisées, plusieurs analyses pXRF ont été réalisées : selon l'échantillon et la classe granulométrique considérés, entre 5 et 13 analyses ont été réalisées.

Les Figure 57 à Figure 60 présentent la dispersion des résultats obtenus sur chacune des tranches granulométriques définies, pour le nickel et pour le fer.

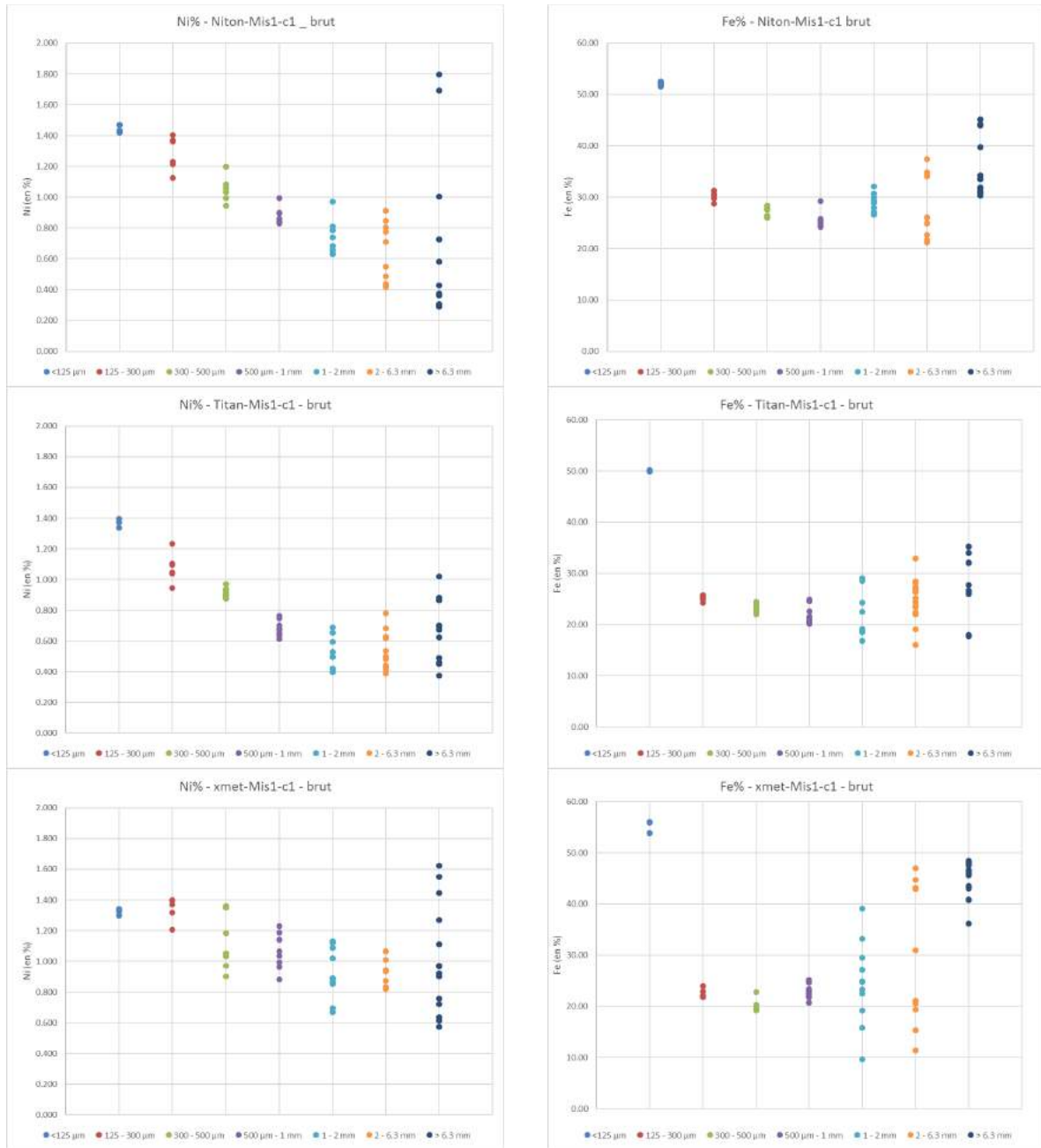


Figure 57 : Dispersion des teneurs mesurées en Ni et Fe – Echantillon MIS1-C1 (Mesures aux Niton, Titan et XMET)

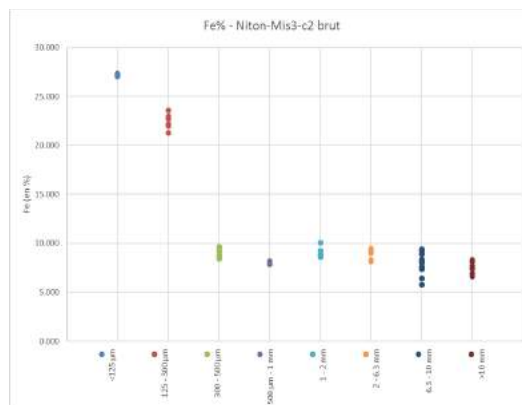
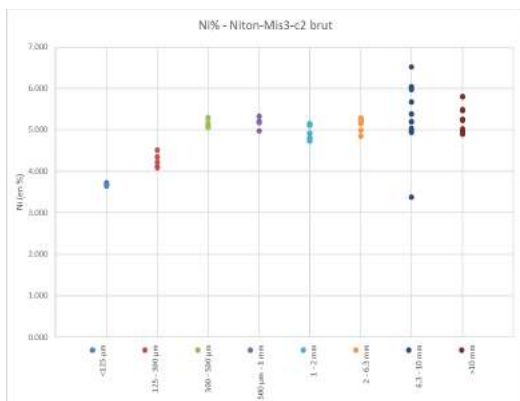


Figure 58 : Dispersion des teneurs mesurées en Ni et Fe – Echantillon MIS3-C2 (Mesures au Niton)

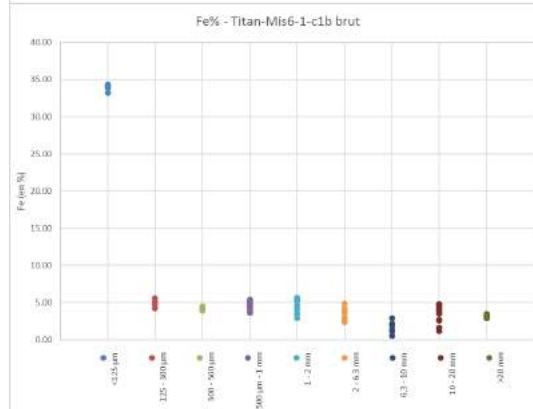
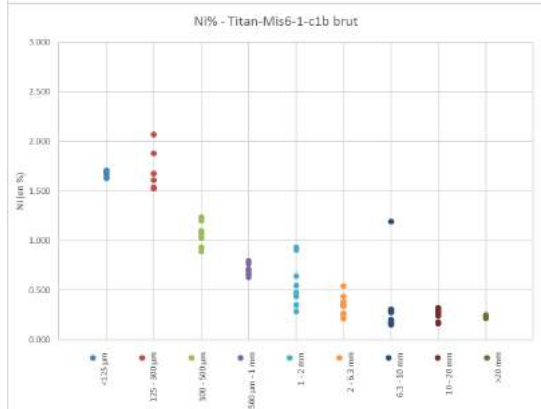
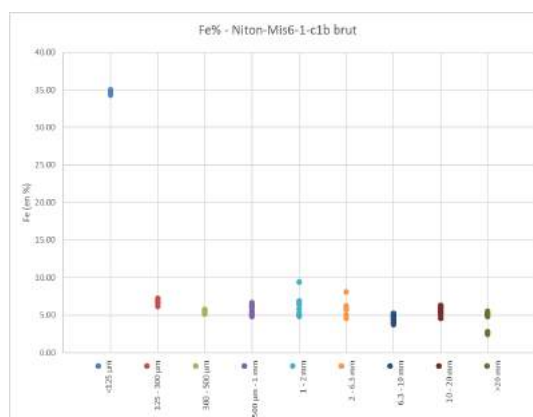
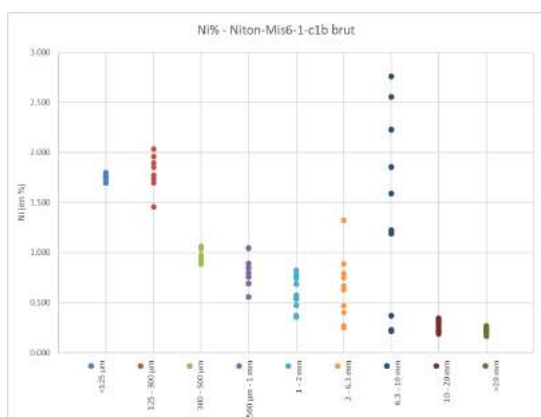


Figure 59 : Dispersion des teneurs mesurées en Ni et Fe – Echantillon MIS6-1-C1b (Mesures aux Niton et Titan)

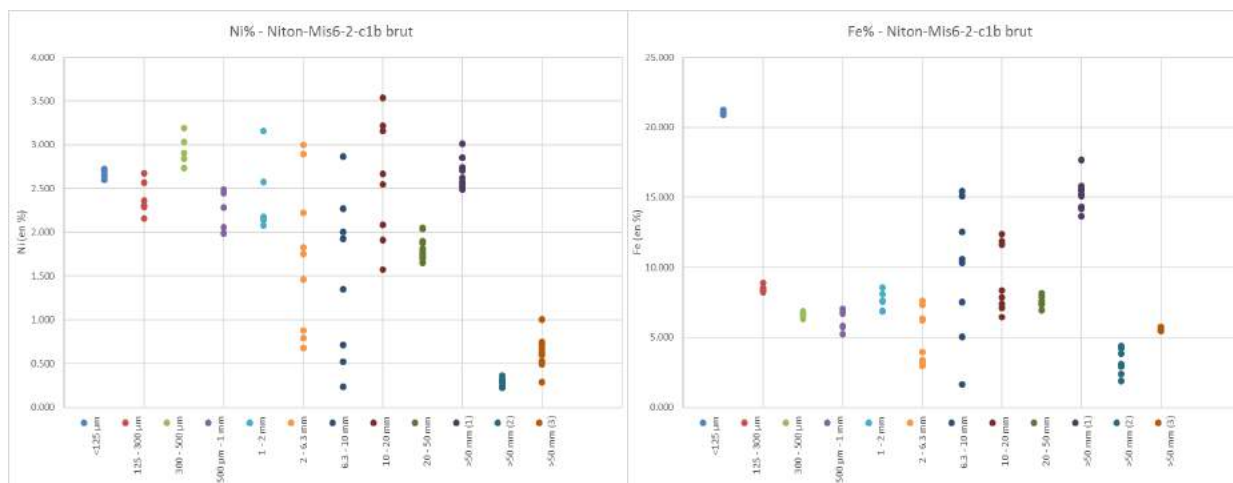


Figure 60 : Dispersion des teneurs mesurées en Ni et Fe – Echantillon MIS6-2-C1b (Mesures au Niton)

D'une façon générale, les résultats d'analyses montrent une dispersion des teneurs mesurées, que ce soit pour le nickel ou pour le fer. Cette dispersion est plus ou moins marquée selon la classe granulométrique considérée, mais il semble qu'elle soit plus importante pour les fractions les plus grossières. Rappelons que les résultats présentés ici ont été obtenus à partir de mesures pXRF sur les fractions granulométriques brutes. Les mesures ont été faites également sur les mêmes classes granulométriques broyées à 125 µm ; les résultats sont présentés au paragraphe 11.3.1.

Une telle dispersion des teneurs au sein d'une classe granulométrique donnée, notamment pour les fractions les plus grossières, peut s'expliquer en particulier par le fait qu'il y aurait plusieurs types de particules de compositions différentes au regard du nickel et du fer.

Par ailleurs, selon l'échantillon considéré, une évolution des teneurs en Ni et en Fe en fonction de la granulométrie peut être observée. Pour les échantillons de latérite (échantillons MIS1-C1 et MIS6-1-C1b), il semble que les concentrations en nickel soient plus élevées dans les fractions fines. Cela ne semble pas le cas pour les échantillons de saprolite (MIS3-C2 et MIS6-2-C1b) pour lesquels, la dispersion des teneurs est plus importante au sein des classes granulométriques et pour MIS6-2-C1b, aucune de ces dernières ne montre nettement une concentration plus élevée. Un comportement sensiblement similaire est observé pour le fer.

En termes d'hétérogénéité et notamment d'hétérogénéité de constitution, il apparaît donc clairement que la distribution granulométrique des minerais est un paramètre important à prendre en compte, mais que l'hétérogénéité ne réside pas uniquement dans la taille des particules puisqu'une forte dispersion apparaît pour la composition des particules en Ni et en Fe au sein d'une classe granulométrique donnée. Ces deux paramètres ont été utilisés pour établir un modèle de matière permettant d'estimer, pour chaque minerai considéré, son hétérogénéité de constitution au regard de sa teneur en Ni et en Fe. La connaissance de la valeur de cette hétérogénéité permet de déterminer l'erreur fondamentale d'échantillonnage commise sur la détermination de cette teneur par pXRF et par là-même d'estimer la précision de cette valeur.

### 11.3.3. DEFINITION D'UN MODELE DE MATIERE

Sur la base des données issues de l'analyse granulochimique, un modèle de matière est établi pour représenter chacun des minerais pris en compte, en considérant deux hypothèses :

1. Modèle simple. Il considère que chaque classe granulométrique n'est constituée que d'un seul type de particules avec une teneur moyenne en Ni (et en Fe) correspondant à la moyenne des teneurs mesurées expérimentalement sur chacune des classes granulométriques.
2. Modèle affiné. Chaque classe granulométrique est constituée de deux types de particules au regard de leur teneur en Ni (et en Fe) : des particules à basse teneur (correspondant à la teneur minimale mesurée expérimentalement) et des particules à haute teneur (correspondant à la teneur maximale mesurée). La proportion entre les deux types de particules est calculée de façon à ce que, pour chaque classe granulométrique, la teneur moyenne soit égale à la moyenne des teneurs mesurées expérimentalement.

A titre d'exemple, la Figure 61 montre les teneurs en Ni moyennes et Min/Max analysées avec le Niton par classe granulométrique pour l'échantillon MIS1-C1 qui ont été utilisées pour la définition des modèles de matière simple et affiné. Les graphiques pour les autres outils de pXRF et pour les autres échantillons sont reportés en annexe E.

Les Tableau 27 et Tableau 28 présentent les données correspondant aux modèles de matière simple et affiné pour l'échantillon MIS1-C1.

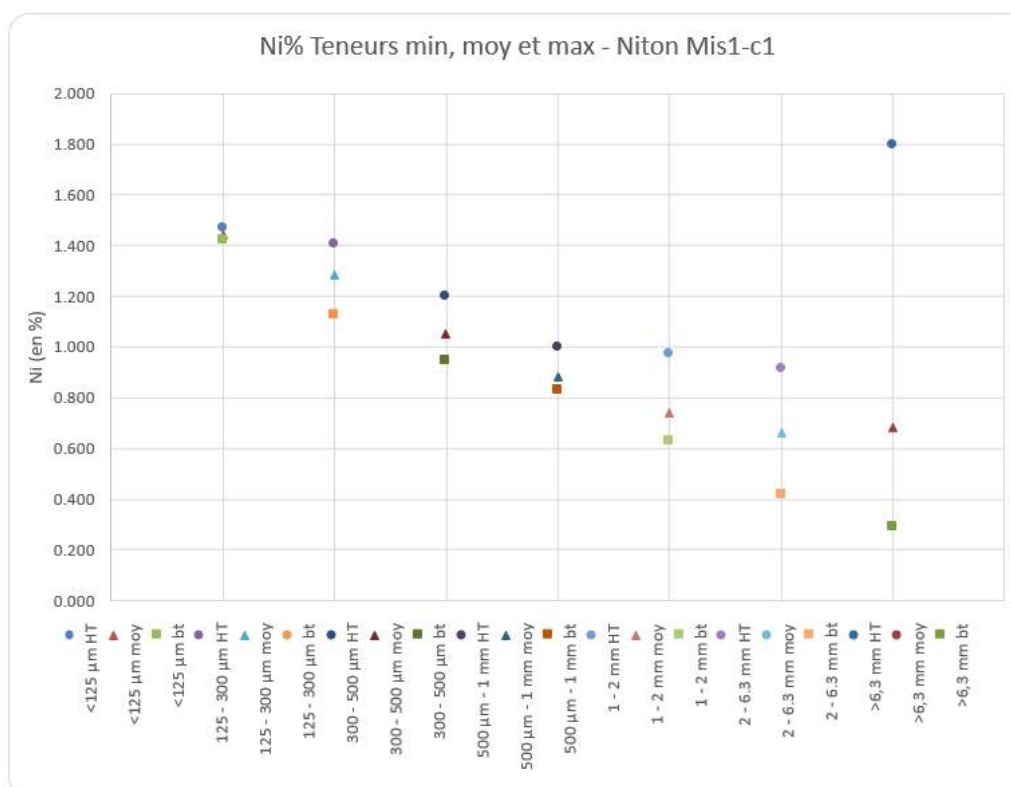


Figure 61 : Teneurs moyennes et teneurs Min/Max en Nickel – Echantillon MIS1-C1 (Mesures au Niton)



Classe granulométrique	Proportion massique	Masse unitaire (g)	Ni (%)	Fe (%)
>6,3 mm	0,76%	0,562	0,684	35,450
2 – 6,3 mm	1,18%	0,0728	0,662	28,014
1 - 2 mm	0,69%	0,003496	0,740	29,065
500 µm - 1 mm	0,82%	0,0004370	0,881	25,598
300 - 500 µm	0,56%	5,463E-05	1,052	27,055
125 - 300 µm	1,32%	9,477E-06	1,284	30,288
<125 µm	94,67%	3,242E-07	1,443	52,044
<b>Total</b>	<b>100,00%</b>		<b>1,414</b>	<b>50,832</b>

Tableau 27 : Echantillon MIS1-C1 analysé au Niton – Modèle de matière simple

Classe granulométrique	Proportion massique	Masse unitaire (g)	Ni (%)	Fe (%)
>6,3 mm HT	0,20%	0,562	1,798	45,148
>6,3 mm bt	0,56%	0,562	0,291	30,265
2 - 6,3 mm HT	0,58%	0,0728	0,913	37,400
2 - 6,3 mm bt	0,60%	0,0728	0,420	21,196
1 - 2 mm HT	0,22%	0,003496	0,972	32,129
1 - 2 mm bt	0,47%	0,003496	0,631	26,611
500 µm - 1 mm HT	0,25%	0,0004370	0,995	29,249
500 µm - 1 mm bt	0,56%	0,0004370	0,830	24,174
300 - 500 µm HT	0,24%	5,463E-05	1,199	28,370
300 - 500 µm bt	0,32%	5,463E-05	0,944	25,988
125 - 300 µm HT	0,75%	9,477E-06	1,405	31,256
125 - 300 µm bt	0,57%	9,477E-06	1,124	28,735
<125 µm HT	44,71%	3,242E-07	1,469	52,493
<125 µm bt	49,97%	3,242E-07	1,420	51,516
<b>Total</b>	<b>100,00%</b>		<b>1,414</b>	<b>50,832</b>

Tableau 28 : Echantillon MIS1-C1 analysé au Niton – Modèle de matière affiné  
(HT : Haute teneur ; bt : basse teneur)

La même démarche a été mise en œuvre pour les autres échantillons et pour les autres appareils de pXRF.

Sur la base de ces modèles de matière, il est alors possible de déterminer la valeur de l'erreur fondamentale d'échantillonnage commise sur la détermination de la teneur en Ni (ou en Fe) à partir d'un échantillon correspondant à ce qui est réellement analysé par un appareil de fluorescence X portable, en utilisant l'Équation 17 précédemment présentée.

Il est rappelé ici que la masse d'échantillon sur laquelle l'analyse est effectivement réalisée peut être calculée en considérant que :

- le faisceau de rayons X émis par l'appareil a un diamètre  $D$ , compris selon le type d'appareil testé ici entre 0,8 et 1 cm.
- la profondeur  $p$  de pénétration des rayons X au sein de l'échantillon, à partir de la surface de celui-ci, est de l'ordre de 0,2 mm.

- à partir de ces deux paramètres, on définit un volume cylindrique réellement analysé par les rayons X, correspondant à l'échantillon pris en compte par l'analyse (Figure 62).
- la masse de cet échantillon peut alors être déterminée en prenant en compte la densité vrac du minerai considéré (latérite ou saprolite).

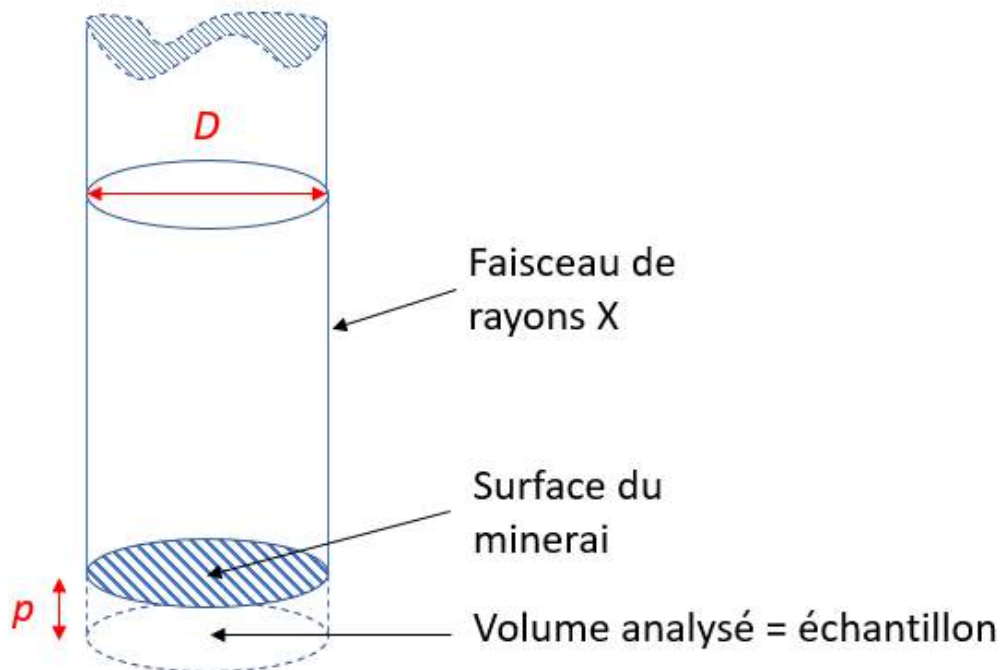


Figure 62 : Définition de l'échantillon analysé par pXRF  
(l'échelle entre D et p n'est pas respectée)

C'est donc sur la base d'un volume compris entre  $0,010 \text{ cm}^3$  et  $0,016 \text{ cm}^3$  que les analyses sont réalisées, ce qui correspond, en tenant compte de la densité moyenne d'une latérite ou d'une saprolite, à des masses d'échantillons analysées de l'ordre de quelques dizaines de milligrammes.

#### 11.3.4. DETERMINATION DES ERREURS FONDAMENTALES D'ECHANTILLONNAGE SUR LES ECHANTILLONS ETUDIES

Le Tableau 29 présente les résultats du calcul de l'erreur fondamentale d'échantillonnage commise sur la détermination de la teneur en nickel et en fer sur l'échantillon Mis1-C1, à l'aide des trois appareils de pXRF testés.

## Mis1-C1

Type de roche

Latérite

Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)

2

	Titan	XMET	Niton
Diamètre du faisceau de RX	0,8	0,9	1
Profondeur d'analyse (mm)	0,2	0,2	0,2
Volume analysé (cm <sup>3</sup> )	0,0101	0,0127	0,0157
Masse échantillon analysée (g)	0,0201	0,0254	0,0314

Ni	Teneur en Ni mesurée (%)	1,336	1,308	1,414
	<b>Modèle simple</b>			
	EF relative	51,12%	21,25%	41,17%
	EF absolue (%)	0,683	0,278	0,582
	<b>Modèle affiné</b>			
	EF relative	55,87%	38,28%	53,56%
EF absolue (%)	0,746	0,501	0,758	

Fe	Teneur en Fe mesurée (%)	48,652	53,753	50,832
	<b>Modèle simple</b>			
	EF relative	42,25%	21,15%	26,37%
	EF absolue (%)	20,557	11,366	13,403
	<b>Modèle affiné</b>			
	EF relative	45,63%	25,72%	28,68%
EF absolue (%)	22,200	13,824	14,581	

Tableau 29 : Echantillon Mis1-C1 – Erreurs fondamentales (EF)

En premier lieu, il apparaît que les trois instruments déterminent des teneurs sensiblement différentes, bien que dans des ordres de grandeurs comparables, que ce soit pour le nickel (entre 1,308 % et 1,414 %) ou pour le fer (entre 48,652 % et 53,753 %). Ce chapitre ne reviendra pas sur la comparaison de fonctionnement entre les trois appareils et sur les différences en termes de résultats susceptibles d'être observés sur un même échantillon, on se reportera au chapitre 6 si nécessaire.

Par contre, les valeurs d'erreurs fondamentales d'échantillonnage déterminées sur la base de l'échantillon pris en compte varient entre 21 % environ à plus de 55 % pour le nickel, selon l'appareil utilisé et le modèle de matière pris en compte (simple ou affiné). Pour le fer les valeurs de l'EF d'échantillonnage s'évaluent entre 21 % environ et un peu plus de 45 %.

A titre d'exemple, si uniquement les résultats obtenus à l'aide du Niton sont pris en compte (le raisonnement étant le même pour les deux autres appareils), la teneur en nickel mesurée à 1,414 % est assortie d'une précision relative liée à l'erreur fondamentale d'échantillonnage de 41,17 %, soit  $(1,414 \pm 0,582)$  %, si on considère le modèle de matière simple. La teneur en nickel de l'échantillon MIS1-C1 est donc comprise entre 0,832 % et 1,997 %.

Si c'est le modèle de matière affiné qui est pris en compte, pour ce même échantillon, la valeur de l'erreur fondamentale d'échantillonnage est de 53,56 % et la teneur en nickel est donc de  $(1,414 \pm 0,758)$  %, c'est-à-dire comprise entre 0,657 % et 2,172 %. Si l'erreur fondamentale d'échantillonnage est bien supérieure pour le modèle de matière affiné (comme on pouvait logiquement s'y attendre dans la mesure où un facteur d'hétérogénéité supplémentaire a été introduit en considérant deux classes de teneurs par classe granulométrique), l'écart entre les deux approches n'est pas si important qu'on aurait pu l'imaginer (sauf peut-être pour les mesures au XMET - Figure 63).

L'erreur fondamentale d'échantillonnage est étroitement liée à l'hétérogénéité de constitution de la matière, celle-ci étant pour sa part uniquement liée aux propriétés intrinsèques de chaque élément individualisé : c'est une propriété définie et invariante pour un lot de matière donnée.

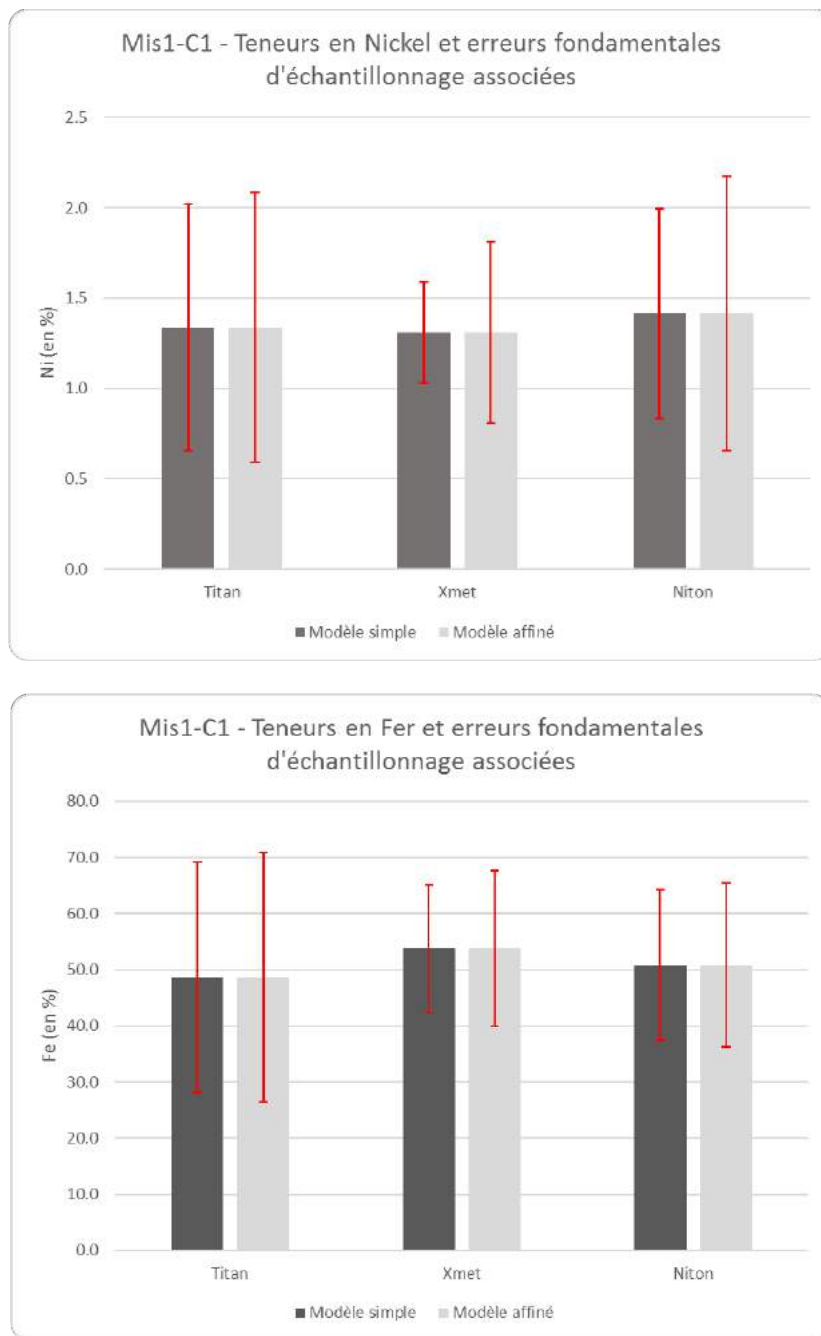


Figure 63 : Echantillon MIS1-C1 – Résultats des mesures en nickel et en fer par type d'appareil et erreurs fondamentales associées

Il est rappelé également que l'EF d'échantillonnage n'est qu'une des composantes de l'erreur totale d'échantillonnage, à laquelle il faut ajouter les erreurs liées à l'hétérogénéité de distribution (notamment spatiale au sein d'un gisement donné), sans parler des erreurs de prélèvement et de préparation.

Enfin, au regard des valeurs d'EF d'échantillonnage déterminées sur l'échantillon MIS1-C1, il est important de retenir que ce dernier était constitué d'une latérite, assez peu hétérogène

en termes de distribution granulométrique. Cette distribution granulométrique peut rapidement devenir beaucoup plus hétérogène pour d'autres minerais latéritiques et surtout saprolitiques, avec en conséquence, une hétérogénéité de constitution plus importante.

Les Tableau 30 et Tableau 31 et les Figure 64 et Figure 65 montrent les résultats pour les échantillons MIS3-C2 et MIS6-1-C1b (tous les échantillons n'ayant pas été analysés avec tous les appareils, seuls les résultats en notre possession ont été exploités).

Les deux échantillons considérés ici, montrent un étalement granulométrique plus important, avec des fractions plus grossières que l'échantillon MIS1-C1. Cela a pour principale conséquence de générer une hétérogénéité de constitution plus importante et de fait, des valeurs d'erreur fondamentale d'échantillonnage plus élevées. Des EF d'échantillonnage systématiquement supérieures à 100 % sont ainsi observées, que ce soit pour le nickel ou pour le fer, avec des valeurs d'environ 750 % pour la détermination du nickel à l'aide du Titan et approchant les 800 % pour la détermination du fer, toujours avec le Titan.

## Mis3-C2

Type de roche

Saprolite

Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)

3

	Titan	XMET	Niton
Diamètre du faisceau de RX	0,8	0,9	1
Profondeur d'analyse (mm)	0,2	0,2	0,2
<i>Volume analysé (cm<sup>3</sup>)</i>	<i>0,0101</i>	<i>0,0127</i>	<i>0,0157</i>
Masse échantillon analysée (g)	0,0302	0,0382	0,0471

Ni	Teneur en Ni mesurée (%)		4,215
	Modèle simple		
	EF relative		142,90%
	EF absolue (%)		6,024
	Modèle affiné		
	EF relative		164,91%
	EF absolue (%)		6,951
Fe	Teneur en Fe mesurée (%)		20,603
	Modèle simple		
	EF relative		371,28%
	EF absolue (%)		76,496
	Modèle affiné		
	EF relative		381,02%
	EF absolue (%)		78,493

Tableau 30 : Echantillon MIS3-C2 – Erreurs fondamentales (EF)

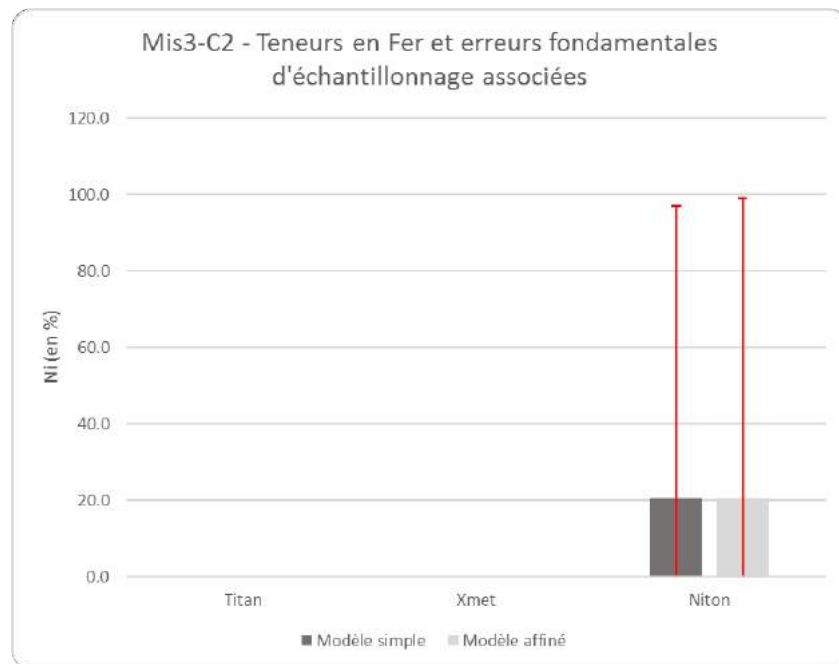
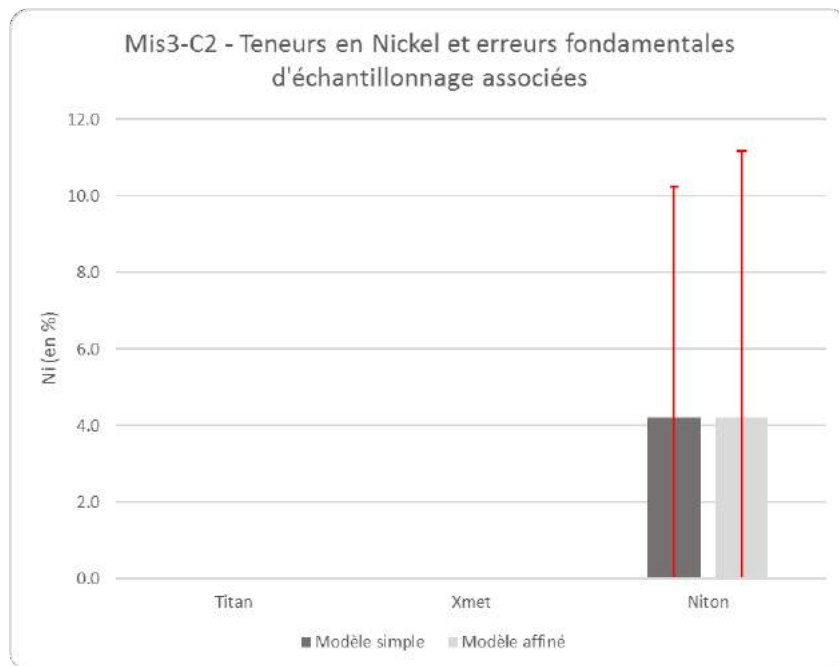


Figure 64 : Echantillon MIS3-C2 – Résultats des mesures en nickel et en fer par type d'appareil et erreurs fondamentales associées

## Mis6-1-C1b

Type de roche

Latérite

Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)

2

	Titan	XMET	Niton
Diamètre du faisceau de RX	0,8	0,9	1
Profondeur d'analyse (mm)	0,2	0,2	0,2
<i>Volume analysé (cm<sup>3</sup>)</i>	<i>0,0101</i>	<i>0,0127</i>	<i>0,0157</i>
Masse échantillon analysée (g)	0,0201	0,0254	0,0314

Ni	Teneur en Ni mesurée (%)	1,497	1,593
	Modèle simple		
	EF relative	748,30%	605,50%
	EF absolue (%)	11,200	9,643
	Modèle affiné		
	EF relative	749,96%	614,77%
	EF absolue (%)	11,225	9,791

Fe	Teneur en Fe mesurée (%)	27,761	28,690
	Modèle simple		
	EF relative	793,16%	592,50%
	EF absolue (%)	220,189	169,990
	Modèle affiné		
	EF relative	793,67%	593,28%
	EF absolue (%)	220,330	170,214

Tableau 31 : Echantillon MIS6-1-C1b – Erreurs fondamentales (EF)

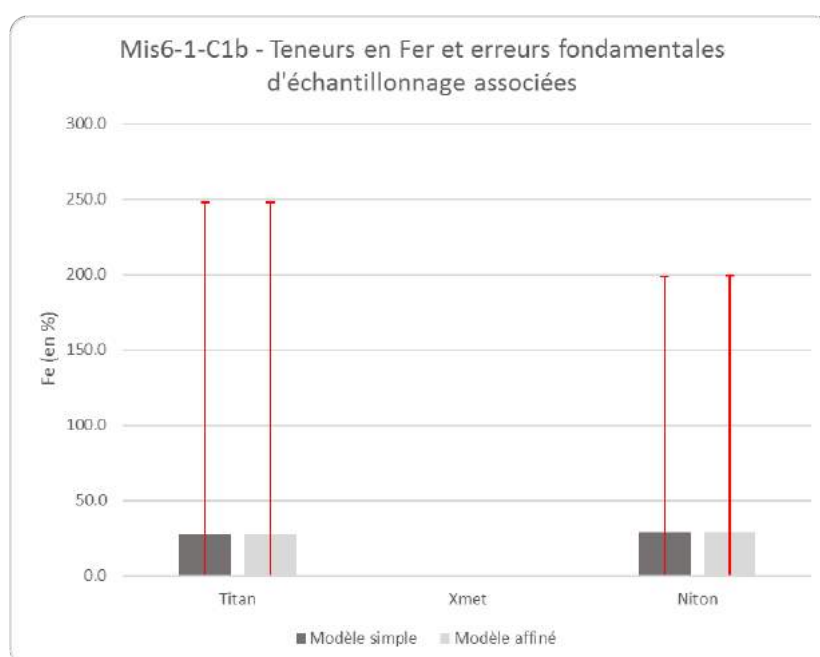
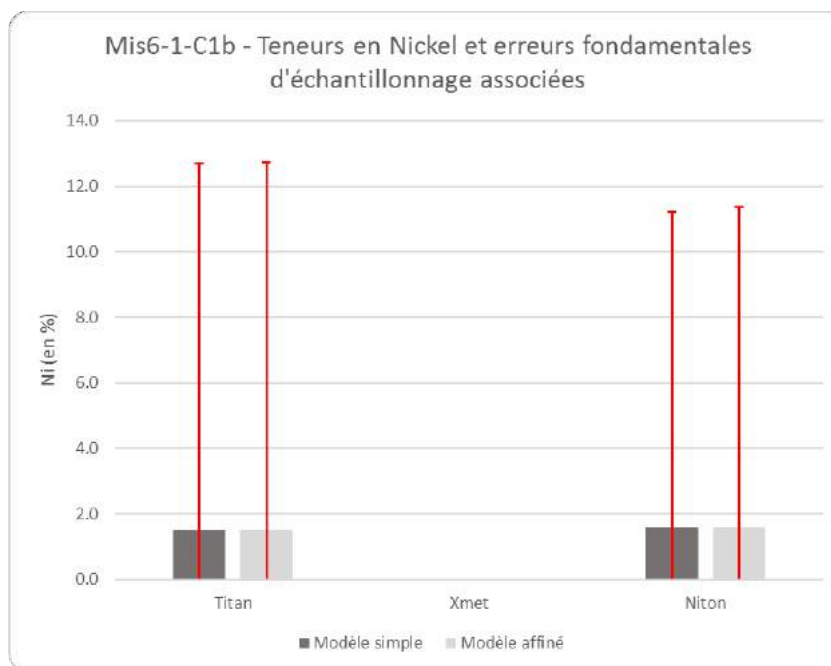


Figure 65 : Echantillon MIS6-1-C1b – Résultats des mesures en nickel et en fer par type d'appareil et erreurs fondamentales associées

A la lecture de ces valeurs d'EF d'échantillonnage, il est difficile de parler d'une quelconque représentativité d'une mesure réalisée ponctuellement sur ces minerais à l'aide d'un pXRF. La faible masse d'échantillon prise en compte lors de la mesure, associée à l'hétérogénéité de constitution parfois élevée de ce type de matériau au regard de la granulométrie et des teneurs (notamment en nickel et en fer), fait que la précision d'une mesure n'est que toute relative, si certaines dispositions ne sont pas prises.



Le Tableau 32 et la Figure 66 montrent les résultats pour l'échantillon MIS6-2-C1b correspondant à une saprolite. D'un point de vue de sa granulométrie, ce minerai fait apparaître des fractions grossières avec des éléments dont la taille est supérieure à 50 µm. Au regard des valeurs d'EF d'échantillonnage obtenues, seuls les résultats déterminés sur la base du modèle d'hétérogénéité simple sont présentés ici (le modèle affiné introduisant un caractère hétérogène encore plus important). Par ailleurs, seuls les résultats obtenus à l'aide du Niton ont été exploités.

## Mis6-2-C1b

Type de roche

Saprolite

Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)

3

	Titan	XMET	Niton
Diamètre du faisceau de RX	0,8	0,9	1
Profondeur d'analyse (mm)	0,2	0,2	0,2
<i>Volume analysé (cm<sup>3</sup>)</i>	<i>0,0101</i>	<i>0,0127</i>	<i>0,0157</i>
Masse échantillon analysée (g)	0,0302	0,0382	0,0471

Ni	Teneur en Ni mesurée (%)		2,009
	Modèle simple		
	EF relative		4894,45%
	EF absolue (%)		98,339

Fe	Teneur en Fe mesurée (%)		11,934
	Modèle simple		
	EF relative		4157,26%
	EF absolue (%)		496,140

Tableau 32 : Echantillon MIS6-2-C1b – Erreur fondamentale (EF)

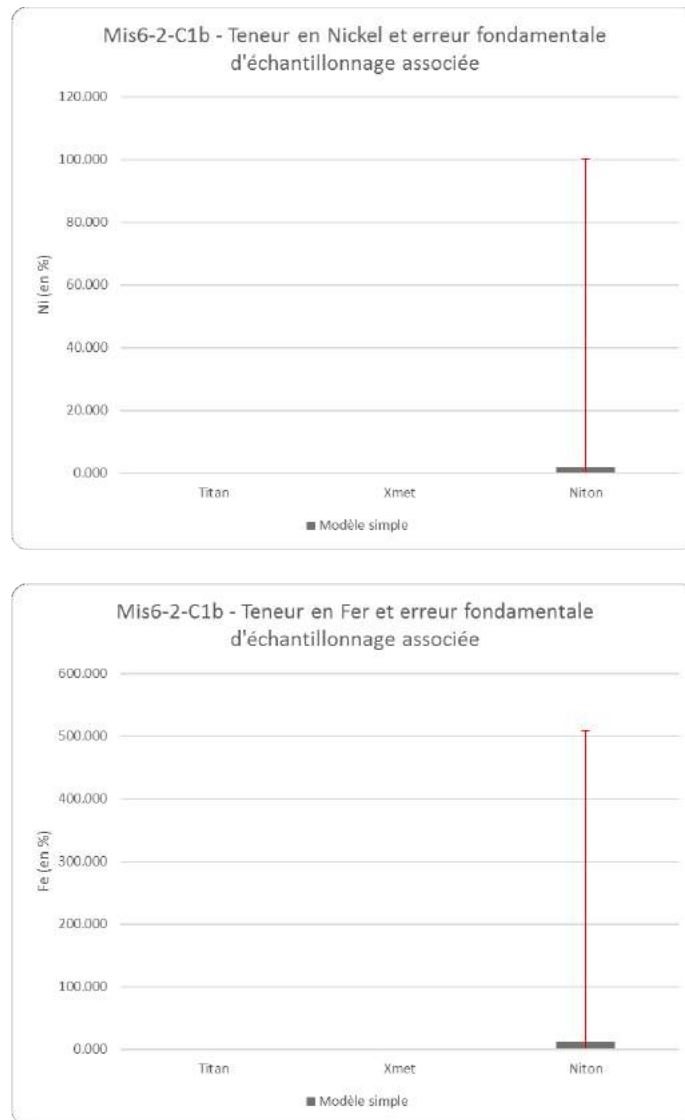


Figure 66 : Echantillon MIS6-2-C1b – Résultats des mesures en nickel et en fer et erreurs fondamentales associées

Sur la base de ces résultats, il apparaît assez clairement que la mesure au pXRF sur un minerai saprolitique tel que celui-ci ne permet pas d'assurer la représentativité de l'échantillon pris en compte et de fait, la précision des mesures, si le minerai est pris dans sa globalité.

Le Tableau 33 présente les résultats obtenus sur le même minerai, sans prendre en compte les fractions > 50 mm (colonne « < 50 mm ») ou les fractions > 20 mm (colonne « < 20 mm »). Pour mémoire, les résultats obtenus sur l'intégralité du minerai est également reporté (colonne « Tout »).

## Mis6-2-C1b sans les cailloux

Type de roche	Saprolite			
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	3			
	<b>Niton</b>			
Diamètre du faisceau de RX	1			
Profondeur d'analyse (mm)	0,2			
Volume analysé (cm <sup>3</sup> )	0,0157			
Masse échantillon analysée (g)	0,0471			
	<b>Tout</b>	<b>&lt;50 mm</b>	<b>&lt;20 mm</b>	
<b>Ni</b>	Teneur en Ni mesurée (%)	2,009	2,311	2,536
	<b>Modèle simple</b>			
	EF relative	4894,45%	853,26%	72,97%
	EF absolue (%)	98,339	19,720	1,850

Tableau 33 : Echantillon MIS6-2-C1b sans les cailloux – Erreur fondamentale (EF)

Il ressort de ces résultats que la non prise en compte des fractions les plus grossières fait augmenter la teneur en nickel de l'échantillon d'une part (ce qui confirme que le nickel est bien préférentiellement dans les fractions fines) et réduit considérablement l'erreur fondamentale d'échantillonnage, d'autre part. Effectuer les mesures uniquement sur les fractions inférieures à 20 mm génère une EF d'environ 73 %, à comparer avec environ 4900 % en considérant l'intégralité du minerai.

### 11.3.5. INFLUENCE DU BROYAGE SUR L'HETEROGENEITE DE CONSTITUTION

Une nouvelle série de mesures a été réalisée sur les classes granulométriques des échantillons étudiés, après broyage de ces dernières à une granulométrie inférieure à 125 µm. Les Figure 67 à Figure 70 présentent la dispersion des résultats obtenus sur chacune des tranches granulométriques broyées, pour le nickel et pour le fer, à comparer aux Figure 57 à Figure 60 concernant les échantillons bruts.



Figure 67 : Dispersion des teneurs mesurées en Ni et Fe – Echantillon MIS1-C1 broyé à 125 µm (Mesures aux Niton, Titan et XMET)

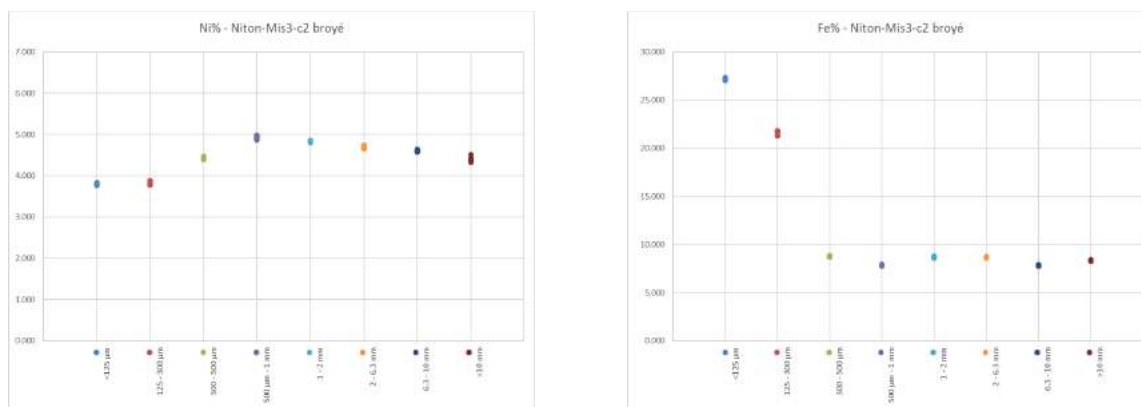


Figure 68 : Dispersion des teneurs mesurées en Ni et Fe – Echantillon MIS3-C2 broyé à 125 µm (Mesures au Niton)

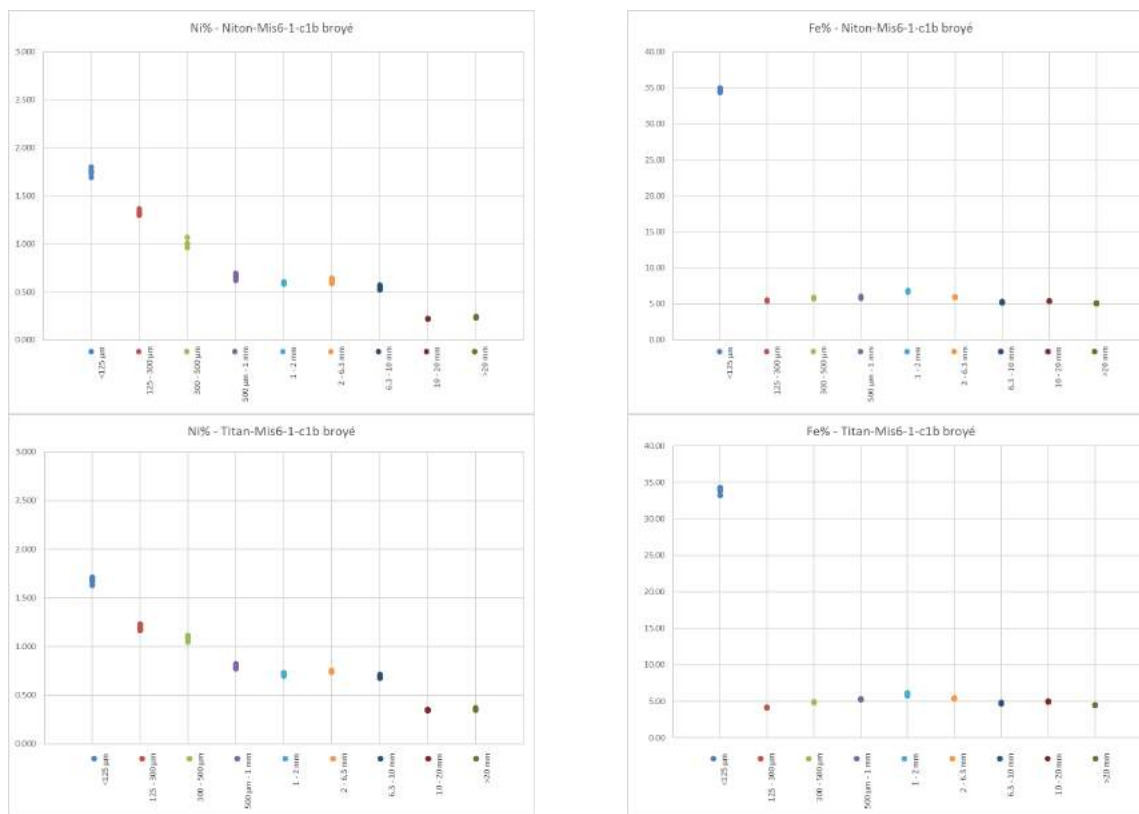


Figure 69 : Dispersion des teneurs mesurées en Ni et Fe – Echantillon MIS6-1-C1b broyé à 125 µm (Mesures au Niton et Titan)

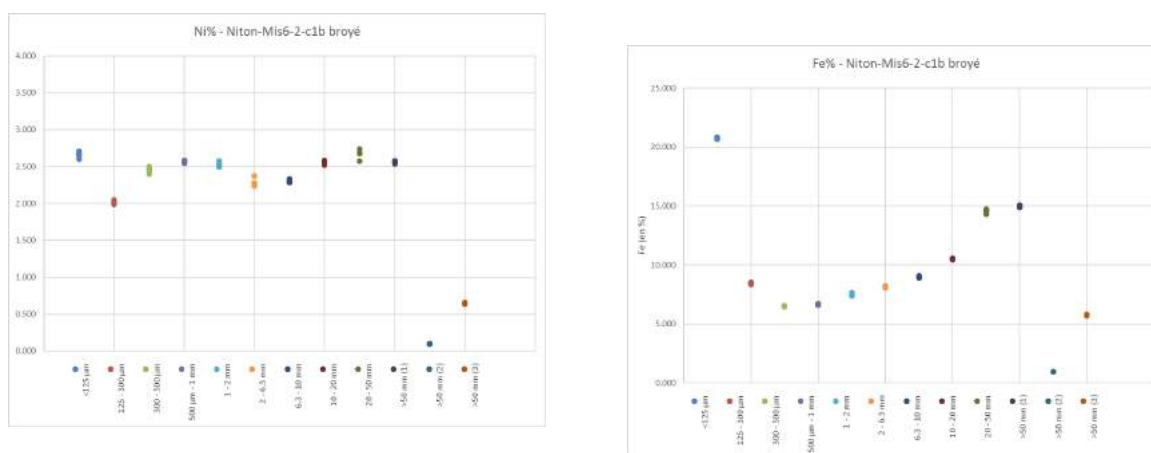


Figure 70 : Dispersion des teneurs mesurées en Ni et Fe – Echantillon MIS6-2-C1b broyé à 125 µm (Mesures au Niton)

D'un point de vue général, il apparaît que les résultats d'analyses sont beaucoup moins dispersés que sur le minerai brut, que ce soit pour le nickel ou pour le fer. Dans certains cas, il n'y a même quasiment plus de dispersion.

Les Tableau 34 à Tableau 37 présentent les résultats du calcul de l'erreur fondamentale d'échantillonnage commise sur la détermination de la teneur en nickel et en fer sur les échantillons granulo-classés broyés. Les valeurs d'EF calculées sont très largement inférieures aux valeurs calculées sur les minerais bruts et sont toutes inférieures à 0,25 % pour le nickel et 0,33 % pour le fer. L'erreur fondamentale étant directement liée à l'hétérogénéité de constitution de la matière, les valeurs déterminées ici montrent bien que le

broyage à une granulométrie fine (< 125 µm) réduit considérablement ce caractère hétérogène des minerais pris en compte.

La précision des résultats d'analyse par pXRF devient plus qu'acceptable et la représentativité des échantillons considérés est alors assurée, sous réserve que les autres composantes de l'erreur totale d'échantillonnage soient minimisées (notamment les erreurs de préparation et de prélèvement et l'erreur de ségrégation).

### Mis1-C1 broyé à 125 µm

Type de roche	Latérite			
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	2			
	<b>Titan</b>	<b>Xmet</b>	<b>Niton</b>	
Diamètre du faisceau de RX	0,8	0,9	1	
Profondeur d'analyse (mm)	0,2	0,2	0,2	
	<i>Volume analysé (cm<sup>3</sup>)</i>	<i>0,0101</i>	<i>0,0127</i>	
	<i>0,0157</i>			
Masse échantillon analysée (g)	0,0201	0,0254	0,0314	
Ni	Teneur en Ni mesurée (%)	1,341	1,304	1,416
	Modèle simple			
	EF relative	0,07%	0,04%	0,06%
	EF absolue (%)	0,001	0,001	0,001
Fe	Teneur en Fe mesurée (%)	48,774	53,440	50,774
	Modèle simple			
	EF relative	0,09%	0,10%	0,07%
	EF absolue (%)	0,042	0,055	0,034

Tableau 34 : Echantillon Mis1-C1 broyé à 125 µm – Erreurs fondamentales (EF)

### Mis3-C2 à 125 µm

Type de roche	Saprolite			
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	3			
	<b>Titan</b>	<b>Xmet</b>	<b>Niton</b>	
Diamètre du faisceau de RX	0,8	0,9	1	
Profondeur d'analyse (mm)	0,2	0,2	0,2	
	<i>Volume analysé (cm<sup>3</sup>)</i>	<i>0,0101</i>	<i>0,0127</i>	
	<i>0,0157</i>			
Masse échantillon analysée (g)	0,0302	0,0382	0,0471	
Ni	Teneur en Ni mesurée (%)			4,083
	Modèle simple			
	EF relative			0,06%
	EF absolue (%)			0,003
Fe	Teneur en Fe mesurée (%)			20,529
	Modèle simple			
	EF relative			0,27%
	EF absolue (%)			0,055

Tableau 35 : Echantillon MIS3-C2 broyé à 125 µm – Erreurs fondamentales (EF)

## Mis6-1-C1b à 125 µm

Type de roche

Latérite

Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)

2

	Titan	Xmet	Niton
Diamètre du faisceau de RX	0,8	0,9	1
Profondeur d'analyse (mm)	0,2	0,2	0,2
<i>Volume analysé (cm<sup>3</sup>)</i>	0,0101	0,0127	0,0157
<b>Masse échantillon analysée (g)</b>	<b>0,0201</b>	<b>0,0254</b>	<b>0,0314</b>

Ni	Teneur en Ni mesurée (%)	1,496	1,542
	Modèle simple		
	EF relative	0,20%	0,18%
	EF absolue (%)	0,003	0,003

Fe	Teneur en Fe mesurée (%)	27,969	28,690
	Modèle simple		
	EF relative	0,33%	0,26%
	EF absolue (%)	0,093	0,074

Tableau 36 : Echantillon MIS6-1-C1b broyé à 125 µm – Erreurs fondamentales (EF)

## Mis6-2-C1b à 125 µm

Type de roche

Saprolite

Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)

3

	Titan	Xmet	Niton
Diamètre du faisceau de RX	0,8	0,9	1
Profondeur d'analyse (mm)	0,2	0,2	0,2
<i>Volume analysé (cm<sup>3</sup>)</i>	0,0101	0,0127	0,0157
<b>Masse échantillon analysée (g)</b>	<b>0,0302</b>	<b>0,0382</b>	<b>0,0471</b>

Ni	Teneur en Ni mesurée (%)		2,192
	Modèle simple		
	EF relative		0,25%
	EF absolue (%)		0,005

Fe	Teneur en Fe mesurée (%)		
	Modèle simple		
	EF relative		
	EF absolue (%)		

Tableau 37 : Echantillon MIS6-2-C1b broyé à 125 µm – Erreurs fondamentales (EF)

## 11.4. CONCLUSIONS - RECOMMANDATIONS

La détermination de l'erreur fondamentale d'échantillonnage commise sur la mesure des teneurs en nickel et en fer pour les différents échantillons considérés montre que l'hétérogénéité de constitution (à l'échelle des particules) des minerais pris en compte est importante. Cette hétérogénéité de constitution dépend essentiellement de la granulométrie des minerais, mais également de la composition minéralogique des grains les constituant.

Le principe de fonctionnement des instruments de fluorescence X portables, tels que ceux qui ont été testés ici, impose une faible masse d'échantillon analysée à chaque mesure. Cette hétérogénéité de constitution génère donc une erreur fondamentale d'échantillonnage (EF) plutôt élevée lorsque la mesure est réalisée sur le minerai brut (en particulier directement sur le front de taille). Sur les minerais pris en compte, les EF n'ont jamais été inférieures à 20 %, pour atteindre des valeurs largement au-delà des 100 %, toute représentativité devenant alors illusoire.

En considérant par ailleurs que l'erreur fondamentale d'échantillonnage est l'erreur minimale commise si l'échantillonnage est idéalement réalisé, il est assez facile d'admettre que les échantillons analysés par pXRF ne sont que très rarement représentatifs. Par conséquent, les résultats des mesures faites sur ces échantillons sont affectés d'une erreur directement liée à l'échantillonnage tout aussi importante, à laquelle il faut ajouter les erreurs générées par le dispositif de mesure, et par les protocoles d'utilisation et de calibrage des instruments de pXRF, lorsque ces derniers ne sont pas utilisés selon les règles.

Pour améliorer la précision des mesures réalisées, il est donc nécessaire, avant tout, de réduire au minimum les erreurs d'échantillonnages, ce qui peut se faire notamment en considérant les points suivants :

- Prélever (ou en l'occurrence ici, faire la mesure) dans une matière aussi homogène que possible ;
- Augmenter la masse de l'échantillon analysé.

L'utilisation d'instruments de fluorescence X portables ne permet pas de modifier la masse de l'échantillon analysé lors de chaque mesure : ce paramètre dépendant du principe même de fonctionnement de l'appareil et de ses caractéristiques (taille du faisceau de rayons X et profondeur de pénétration), l'utilisateur n'a aucun moyen d'action sur lui. Seule la multiplication des mesures permet d'augmenter la masse d'échantillon analysée et par conséquent de réduire l'erreur associée (erreur sur la moyenne de  $n$  points = erreur d'une mesure/ $\sqrt{n}$ ).

L'autre possibilité consiste donc à réduire au minimum l'hétérogénéité de la matière sur laquelle l'analyse est mise en œuvre. Les travaux réalisés dans le cadre de cette étude ont montré, par exemple, que le broyage des minerais à une granulométrie fine permettait de réduire considérablement l'hétérogénéité de constitution et donc l'erreur fondamentale d'échantillonnage qui en découle (avec des valeurs d'EF largement inférieures à 1 % pour un broyage à 125  $\mu\text{m}$ ). Il s'agit malheureusement là d'un cas idéal, qui peut se concevoir dans le contexte de mesures en laboratoire, mais qui est difficile à mettre en œuvre sur un front de taille, *in situ*.

Il a également été montré sur un échantillon de saprolite que la non prise en compte dans la mesure des particules les plus grossières permettait de réduire significativement l'erreur fondamentale d'échantillonnage. Dans les faits, c'est le principe de la stratification qui est appliqué ici : les fractions grossières et fines étant considérées séparément, elles sont par conséquent moins hétérogènes que le mélange et une mesure peut être réalisée sur chacune d'entre elles, indépendamment l'une de l'autre, avec une EF d'échantillonnage moindre. La mesure sur les fractions les plus grossières (par exemple pour les fractions supérieures à 1 cm, taille du faisceau de rayons X des appareils testés) sera faite en



multipliant les analyses sur plusieurs fragments unitaires (cailloux, blocs) présentant une surface la plus plane et la plus régulière possible. La difficulté réside ici dans la reconstitution de la teneur globale du minerai, c'est-à-dire dans la détermination de la proportion entre les différentes strates constituées.

Afin de minimiser l'autre composante principale de l'erreur d'échantillonnage, à savoir l'erreur liée à l'hétérogénéité de distribution (à l'échelle du front de taille), il serait nécessaire d'homogénéiser la matière sur laquelle les mesures sont réalisées. Sur un front de taille, l'homogénéisation physique par mélange n'est pas concevable. Pour s'affranchir de cette contrainte, il est alors nécessaire de multiplier les mesures en différents points répartis au sein de chacune des strates définies. Il est par contre important de parfaitement délimiter ces strates pour ne pas introduire un caractère d'hétérogénéité non maîtrisé.

Pour résumer, assurer une représentativité acceptable des mesures au pXRF sur fronts de taille implique, en termes d'échantillonnage, de réaliser ces mesures en tenant compte de l'hétérogénéité de la matière. Pour cela, les points suivants seront pris en considération :

- Le front de taille est divisé en zones *a priori* homogènes en distribution au regard de critères tels que la granulométrie, la couleur, l'altération ou tout autre caractère pouvant être identifié comme un facteur potentiel d'hétérogénéité. Si le front de taille est au préalable déjà découpé en plusieurs panneaux, chaque panneau peut être lui-même divisé en plusieurs zones.
- Chacune des zones ainsi identifiée et individualisée est analysée de façon indépendante. En vue de recalculer la ou les teneurs du front de taille ou des panneaux identifiés, il est nécessaire d'estimer au mieux la proportion entre les différentes zones prises en compte. Avec l'habitude, cette détermination peut se faire visuellement avec une assez bonne précision.
- Sur chacune des zones identifiées, l'analyse au pXRF est mise en œuvre en multipliant les mesures en des points répartis au sein de la zone selon différentes approches complémentaires :
  - o Pour les zones de grandes tailles, les points de mesure sont répartis aléatoirement de façon à couvrir au mieux toute la zone.
  - o Pour les zones de petites tailles, les points de mesure sont répartis selon une ou plusieurs grilles à maille régulière dont la taille est adaptée à la taille de la zone.
  - o Pour les zones à éléments indurés à la granulométrie grossière (blocs, cailloux), la mesure est réalisée sur différents éléments en multipliant les points sur chaque élément.

En vue d'intégrer l'hétérogénéité de distribution au sein de chaque zone (hétérogénéité résiduelle inévitable malgré la stratification et liée à la répartition spatiale de la granulométrie et des teneurs), le nombre de points de mesure à réaliser ne doit pas être inférieur à 20. Comme indiqué précédemment, cette multiplication a aussi l'avantage de réduire l'erreur fondamentale d'échantillonnage. Sur des fronts d'exploitation fortement hétérogènes (par exemple saprolitiques), le nombre de points de mesure pourra être sensiblement supérieur aux 20 préconisés ci-dessus pour minimiser les erreurs liées à l'hétérogénéité de distribution. Les données disponibles pour cette étude n'ayant pas permis de caractériser, ni de quantifier cette hétérogénéité de distribution pour les différents types de minerais exploités en Nouvelle-Calédonie, il n'est guère possible d'aller plus loin dans les préconisations quant au nombre de mesure à réaliser pour atteindre une précision donnée.

Ces recommandations ne concernent que l'aspect échantillonnage ; il est bien entendu nécessaire de veiller aussi à la bonne mise œuvre des appareils de pXRF utilisés, que ce soit dans leur calibrage ou dans la préparation des échantillons analysés (mise à saturation notamment).

## 12. CONCLUSION GENERALE

Le projet « Mesures *in situ* 2 » avait pour objectifs l'amélioration de la quantification par XRF en tenant compte de l'humidité des échantillons et la définition d'une stratégie d'échantillonnage adaptée.

Plusieurs avancées ont été faites au cours de ce projet :

- Une meilleure calibration des teneurs en nickel en utilisant une régression multiple pour tenir compte de l'effet de la fluorescence X secondaire dans les échantillons avec des teneurs en fer élevées.
- La mise au point d'une méthode de mesure « à saturation », qui se montre fiable et prometteuse, pour s'affranchir de la teneur en eau dans les échantillons sur front de taille.
- La définition d'une stratégie d'échantillonnage pour la mesure au pXRF sur fronts de taille, tenant compte des hétérogénéités des minerais à l'échelle des particules et du principe même de fonctionnement de ces appareils de fluorescence X portables, qui réalisent la mesure sur une faible masse d'échantillon. Néanmoins, il a été pointé un réel besoin de connaissances supplémentaires sur les caractéristiques des minerais (notamment en termes de variabilité spatiale sur un même front par exemple ou de granulométrie) qui permettraient d'une part, d'améliorer les modèles de matière propres à chaque type de minerai et d'autre part, une meilleure maîtrise de l'échantillonnage.

Cette étude a été menée sur un nombre restreint de fronts de taille et donc de minerais. Il est par conséquent difficile de généraliser les conclusions qui en sont issues à l'ensemble des cas pouvant être rencontrés sur les différentes exploitations de Nouvelle-Calédonie. Ces conclusions doivent plutôt être considérées comme une base de réflexion qui sera reprise par chaque compagnie minière, appliquée au cas par cas à chaque type de minerais qu'ils rencontrent sur leurs mines et, le cas échéant, adaptée au contexte local et aux hétérogénéités qui seront observées.

## 13. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Bailly L., Ambrosi J.P., Barbarand J., Beauvais A., Cluzel D., Lerouge C., Prognon C., Quesnel F., Ramanaïdou E., Ricordel-Prognon C., Ruffet G., Sevin B., Wells M. et Yans J. (2014). *Projet NICKAL – Typologie des minerais latéritiques de Nouvelle-Calédonie et facteurs de concentration de Co et Ni* », rapport final CNRT, 363 p.

Buewaert K. (2015). *Mise en place d'un protocole d'analyse des échantillons de front par spectroscopie à fluorescence X portatif – Mémoire d'Ingénieur Géologue N°759*, Institut Polytechnique Lasalle Beauvais.

Dublet G. (2013). *Relation entre spéciation et distribution du nickel dans les couvertures d'altération latéritique des roches ultrabasiques de Nouvelle-Calédonie* », Thèse, Université Paris VI, 353 p.

Ennour S. et Faouzi H. (2011). *Synthèse finale des études, livrable du projet Rhéolat 2009*, rapport CNRT, 71 p.

Fritsch E, Juillot F., Dublet G., Fandeur D., Fonteneau L., Martin E., Auzente A.L., Morin G., Robert J.L., Galois L., Calas G., Grauby O., Boulvais Ph. et Cathelineau M. (2014). *Analyse fine de minerais latéritiques (approches pétrographique, minéralogique, géochimique et isotopique)* », le rapport final CNRT, 131 p.

Gałuszka A., Z. M. Migaszewski, and J. Namieśnik. (2015). "Moving your laboratories to the field – Advantages and limitations of the use of field portable instruments in environmental sample analysis," *Environ. Res.*, vol. 140, pp. 593–603.

Gaschaud J., (2015). *Analyses des teneurs en métaux dans les sols en contexte minier à l'aide d'appareils portables de spectroscopie à fluorescence X (pXRF)*. Rapport de stage M2.

Gluscock M.D. (1991). *Tables for Neutron Activation Analysis*. 3rd edition. Research Reactor Facility, University of Missouri, Columbia

Gy P. (1975). "Théorie et pratique de l'échantillonnage des matières morcelées" ; édition PG, 597 p ; Cannes (France).

Laperche V., Metayer C., Quiniou T., Sevin B., Wavrer Ph., Brochot S. (2016). *Rapport Intermédiaire. Programme « Mesures in situ 2 »*. CNRT « Nickel & son Environnement. Pp83.

Lhuillery J. (2017). *Outils analytiques de caractérisation des matériaux du secteur minier*, rapport de stage DEUST-2.

Quiniou T. and Laperche V. (2011). *Mesures in situ des teneurs*. Programme CNRT. Rapport final BRGM/RC-59436-FR. p. 183.

Todd A.C. and Chettle D. R. (1994). *In vivo X-ray fluorescence of lead in bone: review and current issues* Environ. Health Perspect., vol. 102, no. 2, pp. 172–177.

Sevin B. (2014). *Cartographie du régolithe sur formation ultrabasique de Nouvelle-Calédonie : Localisation dans l'espace et le temps des gisements nickelifères*, Thèse, Université de Nouvelle-Calédonie, 536 p.

Shand C. A. and Wendler R. (2014). Portable X-ray fluorescence analysis of mineral and organic soils and the influence of organic matter, *J. Geochemical Explor.*, vol. 143, pp. 31–42.

Weindorf W. C., Sarkar R., Dia M., Wang H. and al. (2008). Correlation of X-ray Fluorescence Spectrometry And Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy for Elemental Determination In Composted Products, *Compost Sci. Util.*, vol. 16, no. 2, pp. 79–82.

Weindorf W. C., Paulette L. and Man T. (2013). *In situ* assessment of metal contamination via portable X-ray fluorescence spectroscopy: Zlatna, Romania, *Environ. Pollut.*, vol. 182, pp. 92–100.

## 14. ANNEXES

## **Annexe A : Manuel de procédure**

Fiche 1 : Configuration du X-MET 7500

Fiche 2 : Configuration du Niton XL3t

Fiche 3 : Configuration du S1 Titan

Fiche 4 : Régression simple et multiple

Fiche 5 : Procédure de calibration des appareils XRF portables sur front

Fiche 6 : Mesures XRF portable sur front – échantillonnage

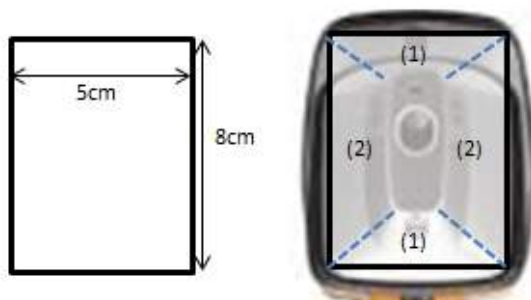


## X-MET 7500

### A. INSTALLATION DU FILM

Afin de protéger le tube et le détecteur lors de mesures sur front, il est recommandé d'installer un film protecteur. Différents films peuvent être utilisés dans cette optique. Dans le cas du scotch préconisé par la société XPERTIS, procéder de la manière suivante :


- ✓ Découper un échantillon rectangulaire de 5cm sur 8cm
- ✓ Centrer et coller le film sur la tête de l'appareil
- ✓ Découper partiellement le film selon les diagonales à partir des 4 coins
- ✓ Replier les parties haute et basse du film autocollant – (1) –
- ✓ Replier les parties droite et gauche du film – (2) – en recouvrant les parties précédentes



### B. CONFIGURATION DE L'APPAREIL

#### Etape 1

#### Démarrage de l'appareil

- ✓ Appuyer sur le bouton de mise en route de l'appareil  , une quinzaine de secondes suffisent
- ✓ Appuyer sur le bouton « CONNEXION » (a) puis entrer le mot de passe (opérateur : 1111 ou superviseur : 0000) (b)



**Etape 2 Configuration FP mode usine**

L'appareil peut-être configuré de différentes manières selon les applications. Au niveau des algorithmes de quantification, deux approches peuvent être utilisée. La première est basée sur une méthode empirique et la seconde sur des paramètres fondamentaux (FP). C'est cette dernière solution qui est retenue ici.

- ✓ Appuyer sur le bouton « MENU » (c) pour accéder à la fenêtre (d)
- ✓ Si la durée de mesure doit être modifiée, appuyer sur le bouton « TIME » (d) puis sur le bouton « MEASUREMENT TIME » (e)
- ✓ Changer la valeur, 10 secondes par exemple, (f) puis appuyer sur « DONE » à deux reprises pour revenir au menu principal (g)





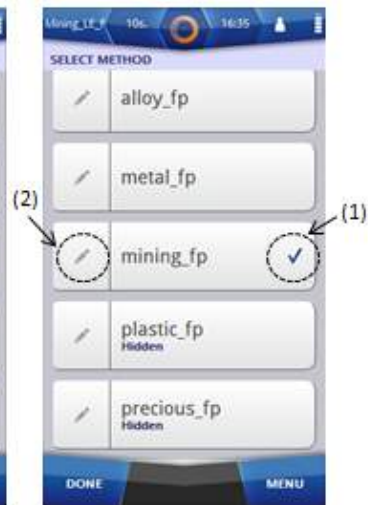
- ✓ Si la méthode doit être modifiée, appuyer sur le bouton « METHOD » (g) pour faire apparaître la fenêtre (h)
- ✓ Grâce à l'ascenseur situé sur la droite de l'écran tactile, rechercher la méthode « mining\_fp » (i) et la sélectionner en cochant sur la droite du bouton (1)



(g)



(h)



(i)

- ✓ Appuyer sur l'icône (crayon) à gauche du bouton (2) pour faire afficher la fenêtre (j)
- ✓ Sélectionner « Type Standard Settings » (j) pour faire afficher la fenêtre (k)
- ✓ Si nécessaire, décocher toutes les cases (l) en balayant la liste des échantillons (s'ils existent) du haut jusqu'en bas de l'écran tactile (calibration usine ⇒ tous les standards doivent être décochés) et cliquer sur le bouton « DONE » pour valider les modifications



(j)



(k)



(l)

- ✓ Pour changer le nom de l'échantillon, revenir au menu principal (g) et appuyer sur le bouton « Sample name »
- ✓ Appuyer sur le bouton « Set Sample Name » (m) et changer le nom de l'échantillon (n)
- ✓ Pour permettre une incrémentation automatique du numéro d'échantillon, laisser un espace et taper 1 après le nom de l'échantillon, par exemple : MIS1 1. La seconde mesure prendra alors le nom MIS1 2.
- ✓ Appuyer sur « DONE » autant de fois que nécessaire pour revenir à la fenêtre (c)



(m)



(n)

L'appareil est désormais configuré en mode FP (Cu/Zn) usine. La fiche « Procédure de calibration des appareils-XRF portables sur Front » explique comment procéder pour acquérir les données servant à la calibration sur front à saturation. La fiche « Regression » explique ensuite la procédure à suivre pour déterminer les facteurs de calibration simple ou multiple.

L'étape à suivre, Etape 3, décrit la procédure permettant d'enregistrer les facteurs de calibration dans l'appareil afin d'afficher directement les teneurs corrigées.

A saturation, les corrections à appliquer sont les suivantes lorsque la tête du XMET est protégée par du scotch :

$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%) = 2,202 \times \text{Fe}_b(\%) - 11,479$$

$$\text{Ni}(\%) = 0,7766 \times \text{Ni}_b(\%) + 0,0004 \times \text{Ni}_b(\%) \times \text{Fe}_b(\%) + 0,7581$$

Ces équations supposent que le fer et le nickel sont exprimés en %. Lorsque l'on rentre les facteurs de calibration dans l'appareil, les termes constants (-11,479% par exemple pour le fer) ne doivent pas être exprimés en % mais entre 0 et 1 :

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,202 \times \text{Fe}_b - 0,11479$$

$$\text{Ni} = 0,7766 \times \text{Ni}_b + 0,0004 \times \text{Ni}_b \times \text{Fe}_b + 0,007581$$

Afin d'afficher les teneurs corrigées à saturation, un nouveau « format » doit être créé. Ce format contiendra une liste de pseudo-éléments issus des régressions simples ou multiples et éventuellement, les teneurs non corrigées. On suppose par la suite que l'instrument est configuré de la même manière qu'à l'étape 1 (Film protecteur installé, méthode Mining FP, 10 secondes).

- ✓ Dans le menu principal (a), appuyer sur le bouton « Settings »
- ✓ Cliquer sur le bouton « Result view setting » (b)
- ✓ Descendre en bas du menu et cliquer sur le bouton « Pseudo-elements » (c)



(a)



(b)



(c)

- ✓ Appuyer sur le bouton « TOOLS » en bas de la fenêtre (d)
- ✓ Confirmer « Create New Element » (e)
- ✓ Cliquer sur le bouton « NAME » (f)



(d)



(e)



(f)

- ✓ Rentrer le nom du pseudo-élément (par exemple Fesat pour Fer à saturation) (g) puis cliquer sur « DONE »
- ✓ De retour au menu (f), cliquer sur le bouton « FORMULA »
- ✓ Rentrer la formule de correction de l'élément (ici le fer) (h) puis cliquer sur « DONE »
- ✓ Vérifier, menu (i), que le nom du pseudo-élément ainsi que la formule sont bien enregistrés



(g)



(h)



(i)

- ✓ Appuyer sur le bouton « DONE » du menu (i)
- ✓ Cliquer sur le bouton « OK » pour enregistrer le pseudo-élément (j)
- ✓ Vérifier que le nom du pseudo-élément et la formule sont bien enregistrés dans la liste des pseudo-éléments (k)

- ✓ Revenir au menu (e) et créer un nouveau pseudo-élément « Create New Element »
- ✓ Cliquer sur le bouton « NAME » (l) et créer l'élément Nisat (m)
- ✓ Cliquer sur le bouton « FORMULA » (l) et rentrer la formule associée à l'élément Nisat (n)
- ✓ Vérifier, menu (o), que le nom du pseudo-élément ainsi que la formule sont bien enregistrés



(j)



(k)



(l)



(m)



(n)



(o)

Les pseudo-éléments sont maintenant créés. Afin que les teneurs associées soient affichées lors de la mesure, il faut les rajouter soit dans un format déjà existant, soit dans un nouveau format. Les étapes suivantes décrivent la procédure de création d'un nouveau format.

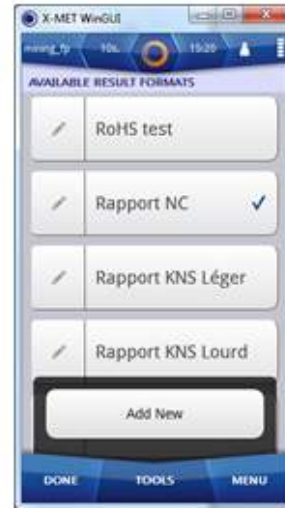
- ✓ Revenir au menu principal (a) et appuyer sur le bouton « Settings »
- ✓ Cliquer sur le bouton « Result view setting » (b)
- ✓ Cliquer sur l'encoche (1) à droite du bouton « Format » (p) puis sur l'icône crayon (2)
- ✓ En bas de la fenêtre (q), cliquer sur le bouton « TOOLS » puis « Add News » (r)



(p)



(q)



(r)

- ✓ Descendre en bas de la fenêtre (s), cliquer à droite de « New Format » puis sur l'icône crayon
- ✓ Cliquer sur le bouton « Name » (t)
- ✓ Rentrer le nom du format, par exemple CNRT Sat (u), puis cliquer sur « DONE »



(s)



(t)

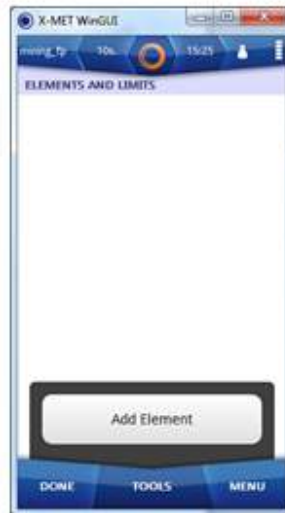


(u)

- ✓ Cliquer sur « Elements and Limits » (t)
- ✓ En bas de la fenêtre (v), cliquer sur « TOOLS » puis « Add Element » (w)
- ✓ Sélectionner les éléments d'intérêt (x), par exemple Fe et Ni



(v)



(w)

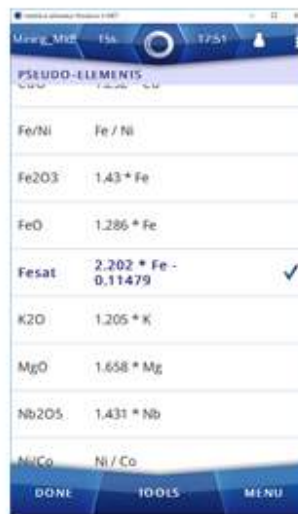


(x)

- ✓ Vérifier que les éléments d'intérêt ont bien été sélectionnés (v)
- ✓ De retour sur le menu (t), cliquer sur « Pseudo-element » puis « TOOLS » puis « Add Element »
- ✓ Cocher les pseudo-éléments créés précédemment, Fesat (w) et Nisat (x)



(v)



(w)



(x)

- ✓ Vérifier que les pseudo-éléments ont bien été sélectionnés (y)
- ✓ Cliquer sur « DONE » puis, si nécessaire, changer le format des unités, bouton « Units » (z)
- ✓ Vérifier que le « Format » actif correspond bien au nouveau format (aa)



(y)



(z)



(aa)

L'appareil est désormais configuré en mode Mining FP avec correction de la teneur en eau à saturation via les pseudo-éléments. Lors de la mesure, les teneurs non corrigées des éléments Fe et Ni et les pseudo-éléments Fesat (sous forme oxyde  $Fe_2O_3$ ) et Nisat seront affichés :








### Etape 1

### Configuration en mode FP (Cu/Zn) usine

- ✓ Installer le film protecteur
- ✓ Démarrer l'appareil puis entrer le mot de passe utilisateur 1234
- ✓ Dans le menu principal (a), appuyer sur le bouton « Mode »
- ✓ Choisir le mode « Sols & Minerais » (b) puis « Minerais Cu/Zn » (c)



- ✓ Cliquer sur l'icône  de la fenêtre (d) puis deux fois sur l'icône « Retour » pour revenir au menu principal (a)
- ✓ Cliquer sur l'icône « Plus » en bas à gauche de l'écran principal (a)
- ✓ Cliquer sur le bouton « Reglage Filtres » (e)
- ✓ Cocher le « Filtre Principal » et si nécessaire décocher tous les autres (mesures des éléments lourds uniquement) (f)



(d)

(e)

(f)

- ✓ Cliquer sur la case à droite du « Filtre Principal » et, fenêtre (g), rentrer la durée de la mesure (10 secondes par exemple) – bouton « C » pour supprimer la valeur actuelle et « < » pour effacer le chiffre à gauche du curseur
- ✓ Appuyer sur la lettre « E » pour valider et revenir sur l'écran précédent (f) et cliquer sur le bouton « Sauver »
- ✓ Dans le menu de la fenêtre (e), cliquer sur le bouton « Reglage Parametre » en bas à droite afin d'afficher la fenêtre (h)
- ✓ Si le nombre à droite de « Temps Max. » est identique à la durée de mesure, cliquer sur « Sauver », sinon cliquer sur la case (ici 10.0). Fenêtre (i), appuyer sur « C » et rentrer la nouvelle valeur afin qu'elle corresponde à la durée de mesure. Cliquer sur « E » pour revenir sur la fenêtre (h) précédente et cliquer sur « Sauver »

Remarque : fixer un temps maximal permet de stopper la mesure même si l'opérateur continue à presser la gâchette

- ✓ Appuyer sur le bouton « Retour », fenêtre (e), pour revenir sur l'écran principal (a).
- ✓ Cliquer sur l'icône « Analyse » permet de nommer l'échantillon (Info Mesure) et de démarrer une mesure



(g)

(h)

(i)

L'appareil est désormais configuré en mode FP (Cu/Zn) usine. La fiche « Procédure de calibration des appareils-XRF portables sur Front » explique comment procéder pour acquérir les données servant à

la calibration sur front à saturation. La fiche « Régression » explique ensuite la procédure à suivre pour déterminer les facteurs de calibration simple ou multiple.

L'étape à suivre, Etape 2, décrit la procédure permettant de rentrer les facteurs de calibration dans l'appareil afin d'afficher directement les teneurs corrigées.

## Etape 2

### Application des facteurs de calibration

Deux procédures différentes doivent être suivies selon que la correction est issue d'une régression simple ou d'une régression multiple. Seuls les « Callfactors » seront modifiés et éventuellement des pseudo-éléments seront ajoutés. On suppose par la suite que l'instrument est configuré de la même manière qu'à l'étape 1 (Filtre protecteur installé, Mode Minerais Cu/Zn, filtre principal, 10 secondes).

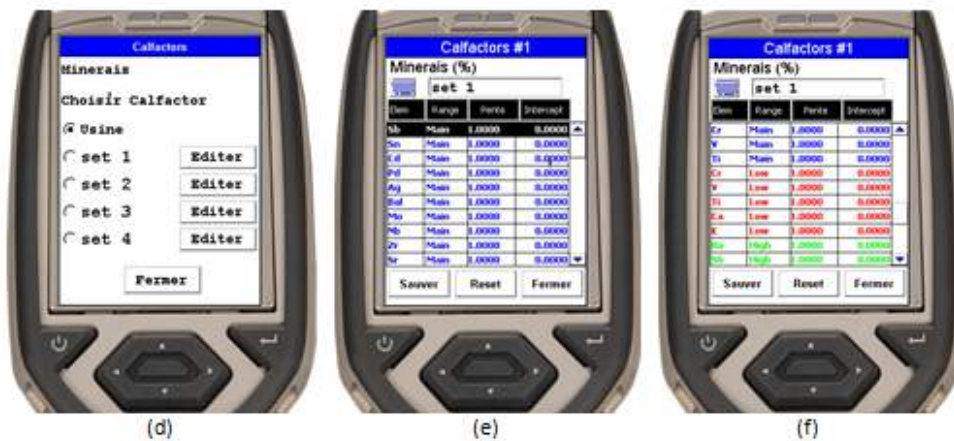
#### 1. Facteurs issus d'une régression simple du type $y=ax+b$

Ici, la correction ne prend pas en compte l'influence d'un autre élément mais uniquement des atténuations liées, par exemple, au film de protection.

- ✓ Revenir sur la fenêtre principale, fenêtre (a) ci-dessous, et appuyer sur le bouton « Plus »
- ✓ Sélectionner le mode « Ajuster calibrage » en bas à gauche de la fenêtre (b)
- ✓ Cliquer sur « Minerais » (c)



- ✓ Appuyer sur le bouton « Editer » à droite du champ « set 1 » (ou un autre champ, 4 possibilités au total) (d)
- ✓ Dans la fenêtre qui s'affiche (e), localiser l'élément d'intérêt (Fe par exemple)
- ✓ Modifier les paramètres « Pente » et « Intercept » en fonction des résultats de la régression simple (paramètre a pour la pente, b pour l'ordonnée à l'origine)
- ✓ Il est possible d'appliquer des facteurs différents selon les filtres utilisés (f) – dans le cas présent, étant donné que les mesures ont été faites avec le filtre principal uniquement, seules les lignes en bleus devront être modifiées.



Désormais, les teneurs affichées prendront en compte les nouveaux facteurs de calibration.

### 1. Facteurs issus d'une régression multiple du type $y=ax_1+bx_2+c$

La fonction « pseudo-éléments » permet d'ajouter un nouvel élément calculé à partir d'une formule intégrant un ou plusieurs autres éléments de la liste de base. C'est aussi via les pseudo-éléments que l'on peut afficher les oxydes correspondant à l'élément d'intérêt ( $Fe_2O_3$  par exemple). Contrairement aux Callfacteurs, l'élément d'intérêt n'est pas modifié ici. Le nouveau pseudo-élément est simplement rajouté à la liste des éléments que l'on peut afficher sur l'écran de l'appareil.

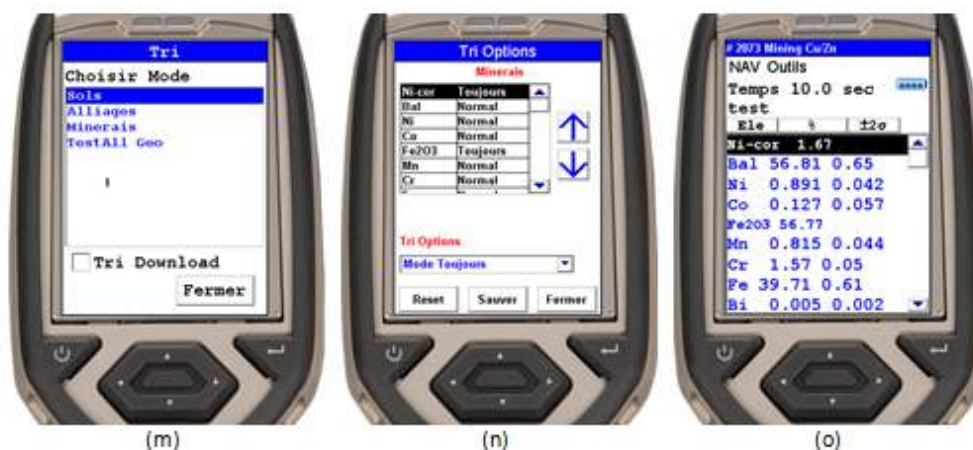
- ✓ Appuyer sur le bouton « Pseudo-Elements » en bas à droite de la fenêtre (b)
- ✓ Cliquer sur « Minerais » (g) puis sur « New » (h)
- ✓ Cliquer sur le symbole du clavier en haut à droite de la fenêtre (i)



- ✓ Rentrer le nom du pseudo-élément (j) puis cliquer sur « return »
- ✓ Grâce aux touches de la calculatrice (k), rentrer la formule de correction – pour insérer un élément, cliquer sur la flèche pointant vers le bas, sélectionner l'élément et valider en cliquant sur « Add »
- ✓ Cliquer sur « close », le nouvel élément s'affiche sur la fenêtre (l), cliquer sur « Fermer »



- ✓ Revenir à l'écran principal (a) et cliquer sur l'icône « Plus » puis sur l'icône « Tri des éléments »
- ✓ Choisir le mode « Minerais » (m)
- ✓ Vérifier que le nouveau pseudo-élément est actif (n), vous pouvez modifier son statut en sélectionnant l'option voulue sous Tri Options
- ✓ Lors de la mesure, le nouveau pseudo-élément s'affiche (o)



L'appareil est désormais configuré en mode FP Cu/Zn avec correction de la teneur en eau à saturation via les Callfactors ou pseudo-éléments.

Remarque : En utilisant à la fois les Callfactors et les Pseudo-Elements ou uniquement les pseudo-éléments, il est possible d'afficher simultanément deux teneurs corrigées Ni<sub>s</sub> (s pour régression simple) et Ni<sub>m</sub> (m pour régression multiple):

- Ni<sub>s</sub> = a×Ni+b (régression simple ⇒ Callfactors ou Pseudo-Elements)
- Ni<sub>m</sub> = a×Ni+b×Ni×Fe+c (régression multiple ⇒ Pseudo-Elements uniquement)



## S1 TITAN

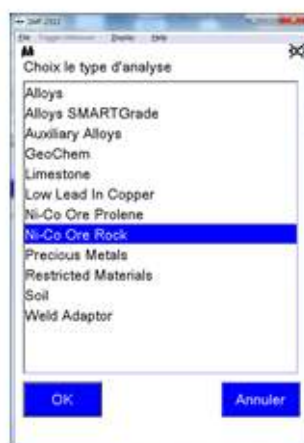
### Etape 1

### Configuration en mode Ni-Co Ore Rock

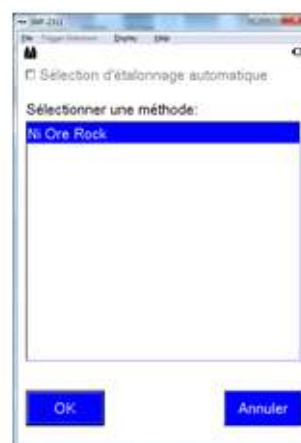
- ✓ Démarrer l'appareil puis entrer le mot de passe utilisateur 12345
- ✓ Dans le menu principal (a), appuyer sur le module « UTILISATION »
- ✓ Sélectionner le mode « Ni-Co Ore Rock » (b)
- ✓ Cliquer sur « OK » pour revenir au menu principal
- ✓ Cliquer sur le module « METHODE », sur « Ni Ore Rock » (c) puis sur le bouton « OK » pour revenir au menu principal



(a)



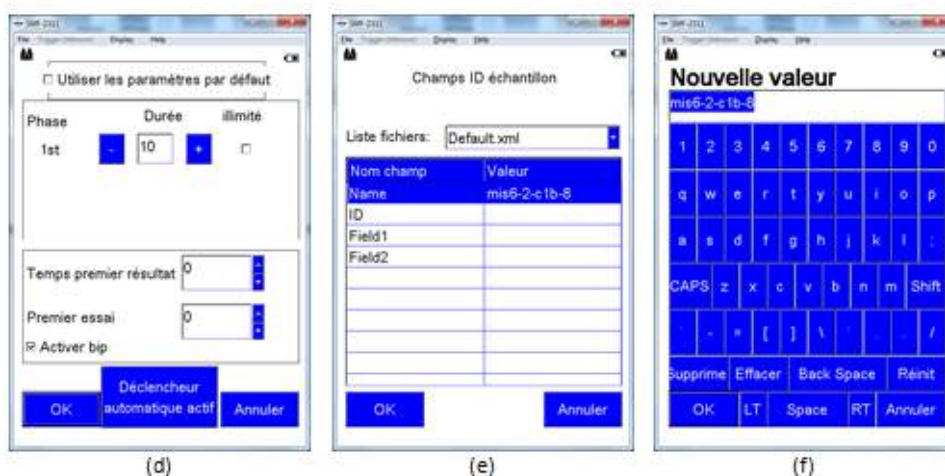
(b)



(c)

- ✓ Cliquer sur le module « PARAMETRES »
- ✓ Si nécessaire, modifier la durée de la mesure (par exemple 10 secondes) puis cliquer sur le bouton « OK » (d) pour revenir au menu principal
- ✓ Cliquer sur le bouton « Modifier les info. » du menu principal (a)
- ✓ Double cliquer sur le nom de l'échantillon à droite du champ Name (e)
- ✓ Modifier le nom de l'échantillon (f) et cliquer sur le bouton « OK » pour revenir au menu principal

- ✓ Pour prendre une mesure, presser la gâchette – noter qu'il n'est pas nécessaire de la maintenir jusqu'à la fin de la mesure
- ✓ Pour passer à la mesure suivante, cliquer à nouveau sur le bouton « Modifier les info. » du menu principal (a), changer le nom de l'échantillon et revenir au menu principal



L'appareil est désormais configuré en mode Ni-Co Ore Rock (variable alpha modèle). La fiche « Procédure de calibration des appareils-XRF portables sur Front » décrit la procédure permettant d'acquérir les données servant à la calibration sur front à saturation. La fiche « Regression » explique ensuite la procédure à suivre pour déterminer les facteurs de calibration simple ou multiple.

L'étape à suivre, Etape 2, décrit la procédure permettant de rentrer les facteurs de calibration dans l'appareil afin d'afficher directement les teneurs corrigées.

## Etape 2

### Application des facteurs de calibration

Deux procédures différentes doivent être suivies selon que la correction est issue d'une régression linéaire simple ou d'une régression linéaire multiple. Le modèle de correction de matrice Ni-Co Ore Rock ayant montré lors des analyses en laboratoire qu'une compensation linéaire simple du type  $y=ax+b$  était suffisante, seule cette voie est ici abordée. À noter qu'il est possible de prendre en compte des corrections plus complexes du type  $y=ax1+bx2+c$  mais cela nécessite une intégration en amont lors de la création de la méthode (nommée ici Ni-Co Ore Rock).

On suppose par la suite que l'instrument est configuré de la même manière qu'à l'étape 1 (Méthode Ni-Co Ore Rock, 10 secondes).

#### Facteurs issus d'une régression simple du type $y=ax+b$

Ici, la correction ne prend pas en compte l'influence d'un autre élément mais uniquement des atténuations liées, par exemple, au film de protection.

- ✓ Dans le menu principal (a), cliquer sur le bouton « METHODE »
- ✓ Cliquer sur le bouton « Coefficients » en bas de la fenêtre (g)

- ✓ Sélectionner la ligne « Ajustement 22/04/2015 » (h) puis cliquer sur le bouton « Maint. Coef »
- ✓ Cliquer sur le bouton « Modifier » (i)



(g)

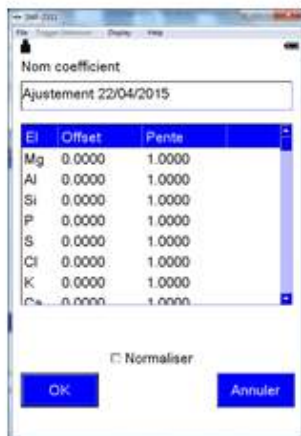


(h)



(i)

- ✓ Sélectionner l'élément d'intérêt (j)
- ✓ Cliquer sur la valeur de l'Offset de l'élément sélectionné (k), changer la valeur puis revenir au menu précédent en cliquant sur « OK »
- ✓ Procéder de la même manière avec la pente



(j)



(k)



(l)

Désormais, les teneurs affichées prendront en compte les nouveaux facteurs de calibration.

Remarque : la procédure présentée ici permet uniquement de prendre en compte une régression linéaire simple. Il est néanmoins possible de prendre en compte une régression linéaire multiple mais cela se fait en amont lors de la création de la méthode de calibration (méthode Ni Ore Rock par exemple). Les différentes mesures effectuées lors du projet « Mesures in situ 2 » ont cependant démontré qu'une régression simple était suffisante avec la méthode Ni Ore Rock.





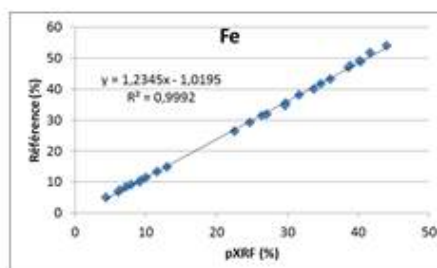
La régression est un outil statistique qui permet d'analyser la relation d'une variable entre une (régression simple) ou plusieurs autres (régression multiple). Lorsque la relation est linéaire, ce qui est généralement le cas avec les appareils pXRF, on parle de régression linéaire simple ou multiple.

L'ajustement entre les données explicatives et les données observées est basée sur la méthode des moindres carrés. Les tableurs comme Excel™ ou les outils de calcul statistiques comme R permettent de déterminer les paramètres de la régression (pente et intersection) et les paramètres statistiques associés (coefficient de détermination  $R^2$ , statistique F etc.).

## A. RÉGRESSION SIMPLE

Modèle  $y = a \cdot x + b$

a = pente  
 b = intersection  
 x = données pXRF  
 y = données de référence



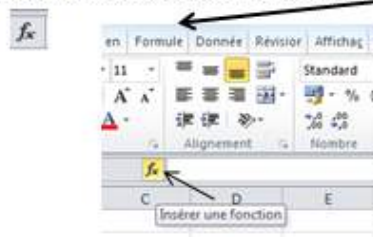
### Etapes

- ✓ (a) - Créer 2 colonnes (contiguës ou non) et remplir l'une des deux avec les données pXRF (valeurs x) et l'autre avec les données de référence (valeurs y)
- ✓ (b) - Sélectionner 2 cases contiguës
- ✓ (c) - Cliquer sur le bouton « Insérer une fonction » (autre possibilité via l'onglet « Formules »)


x	y
pXRF	Référence
22,557	26,56
29,779	35,32
6,282	7,08
...	...
34,716	41,65
36,105	43,17
41,710	51,65

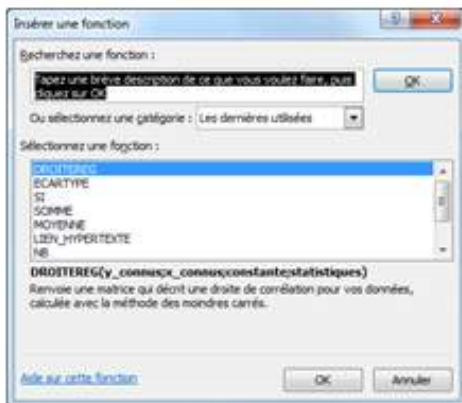
(a)

(b)



(c)


- ✓ (d) - Sélectionner (ou rechercher) le module « DROITEREG » puis cliquer sur « OK »
- ✓ (e) - cliquer sur le bouton de sélection  de la ligne « Y\_connues »



(d)



(e)

- ✓ à l'aide de la souris, sélectionner toutes les cases des données de référence, cf. (a), et taper sur la touche « Entrée » du clavier ou sur le bouton  pour revenir à la fenêtre (e)
- ✓ Procéder de la même façon pour la seconde ligne « X\_connues »
- ✓ Dans le champ « Constante », écrire 1 (si  $b \neq 0$ ) ou 0 (si  $b = 0$ )
- ✓ Dans le champ « Statistiques », écrire 0
- ✓ Ne pas cliquer sur « OK » mais appuyer sur les touches « shift » et « Ctrl » du clavier et tout en maintenant, taper sur la touche « Entrée »

⇒ Les 2 cases prennent les valeurs de la pente  $a$  (case de gauche) et de l'intersection  $b$  (case de droite)

a	b
1,23454607	-1,01949292

Remarque : pour accéder aux paramètres statistiques ( $R^2$  par exemple), il faut au départ sélectionner un groupe de 10 cases (5 lignes et 2 colonnes). Dans le champ « Statistiques » en (e), indiquer 1 et procéder de la même manière que précédemment.

	a	b	
Ecart type sur a	0,00685475	0,18534678	Ecart type sur b
R2	0,99922985	0,48223876	S(y/x)
Stat F	32436,273	25	nb degrés de liberté
	7543,19224	5,81385556	Somme carré résidus

## B. RÉGRESSION MULTIPLE

Modèle

$$y = a \cdot x_1 + b \cdot x_2 + c$$



Dans ce modèle, on cherche à expliquer la variable  $y$  (Ni référence par exemple) à partir de 2 autres variables (Ni mesuré et Fe mesuré par exemple).  $X_1$  et  $X_2$  peuvent être des éléments ou des combinaisons d'éléments (Ni×Fe par exemple).

Étapes

- ✓ (a) - Créer
  - une première colonne contenant les données de référence (Ni référence)
  - une seconde colonne adjacente à la première avec les données mesurées du fer (Fe pXRF)
  - une troisième colonne avec les données mesurées du nickel (Ni pXRF)
  - une quatrième colonne contenant le résultat d'un calcul entre la deuxième et troisième colonne (par exemple Ni×Fe)
- ✓ (b) - Sélectionner une plage de 3 cases

Y		X1	X2	
Ref	pXRF	pXRF	pXRF	b a c
Ni	Fe	Ni	Ni*Fe	
2,15	22,557	1,329	29,978	
1,00	29,779	0,624	18,572	
1,46	6,282	1,090	6,850	
...	...	...	...	
1,26	34,716	0,725	25,181	
0,76	36,105	0,409	14,755	
0,36	41,710	0,184	7,689	

(a)

- ✓ Cliquer successivement sur « Insérer une fonction », « DROITEREG » puis OK
- ✓ Cliquer sur le bouton de sélection  de la ligne « Y connues »
- ✓ Sélectionner la première colonne (Ref)
- ✓ Cliquer sur le bouton de sélection  de la ligne « X connus »
- ✓ Sélectionner les deux dernières colonnes (Ni pXRF et Ni×Fe pXRF)
- ✓ Dans le champ « Constante », écrire 1 (si  $b \neq 0$ ) ou 0 (si  $b = 0$ )
- ✓ Dans le champ « Statistiques », écrire 0
- ✓ Ne pas cliquer sur « OK » mais appuyer sur les touches « shift » et « Ctrl » du clavier et tout en maintenant, taper sur la touche « Entrée »

⇒ Les 3 cases prennent les valeurs des 3 coefficients, attention l'ordre des 2 premiers est inversé (b,a,c)

b	a	c
0,01642017	1,21655508	0,00681538

## PROCÉDURE DE CALIBRATION DES APPAREILS XRF PORTABLES SUR FRONT

### MATERIAUX TERREUX

(SATURATION)



#### Etape 1

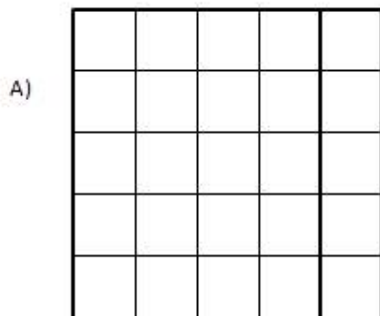
#### Préparation des instruments

1. Se reporter aux fiches suivantes selon l'appareil :
  - a. Niton XL3t : Etape 1
  - b. XMET 7500 : A et B (Etape 1 et 2)
  - c. S1 Titan : Etape 1

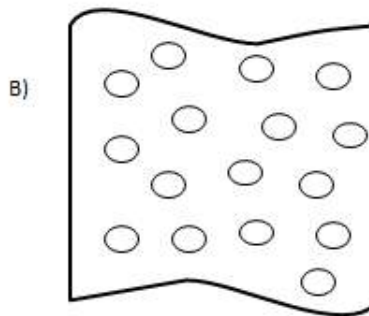
#### Etape 2

#### Préparation de la zone de mesure

2. Repérer sur le panneau une zone la plus homogène et la plus réduite possible
3. A) zone cohésive  $\Rightarrow$  rafraichir la zone à l'aide d'une spatule et dessiner une grille de 10 cases au minimum.  
B) zone non cohésive  $\Rightarrow$  repérer, à l'aide d'une bombe de peinture par exemple, une dizaine de points – rafraichir chaque zone de mesure à l'aide d'une spatule.



Dessin d'une grille



Localisation de plusieurs points aléatoires

### Etape 3

## Saturation et mesures pXRF

4. Saturer à l'aide d'un pulvérisateur le premier point de mesure
5. Renouveler l'opération 3 à 4 fois tant que le matériau s'imprègne - Si de l'eau suinte, attendre qu'elle soit entièrement assimilée
6. Mesurer le point au pXRF
7. Renouveler les opérations de 4 à 6 pour l'ensemble des points de mesure - Nettoyer le film régulièrement, idéalement entre chaque mesure

### Etape 4

## Prélèvement de l'échantillon

8. Prélever, dans un sac d'échantillonnage, un échantillon composite (échantillonnage au niveau de chaque point de mesure), quelques dizaines de grammes suffisent – Ne pas prélever en profondeur mais le plus superficiellement possible.
9. Envoyer l'échantillon au laboratoire pour analyse de référence

### Etape 5

## Mise en forme des données

L'étape de mise en forme des données sous-tend qu'au minimum 15 à 20 panneaux représentatifs du site minier aient été mesurés.

10. Télécharger les données pXRF
11. Dans un fichier Excel, calculer la moyenne (et éventuellement l'écart type) de chaque panneau
12. Se reporter à la fiche « Regression » pour déterminer les facteurs de calibration simple (Fe par exemple) ou multiple (Ni par exemple)

### Etape 6

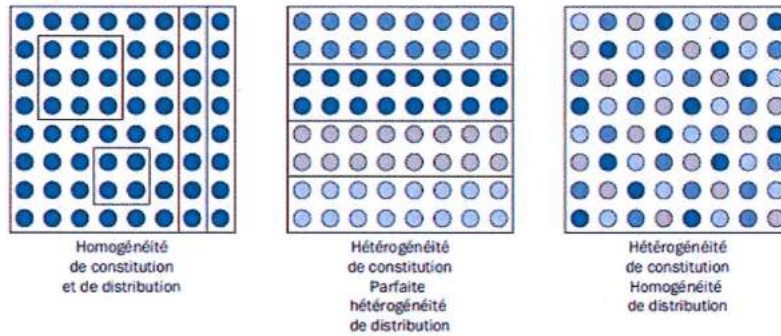
## Calibration de l'appareil

13. Se reporter aux fiches suivantes selon l'appareil :
  - a. Niton XL3t : Etape 2
  - b. XMET 7500 : B (Etape 3)
  - c. S1 Titan : Etape 2

# MESURES XRF PORTABLE SUR FRONT ECHANTILLONNAGE

## A. HÉTÉROGÉNÉITÉS ET MATIÈRE

Toute matière est hétérogène. Deux types d'hétérogénéité peuvent être définies.



### Hétérogénéité de constitution

### A l'échelle des particules

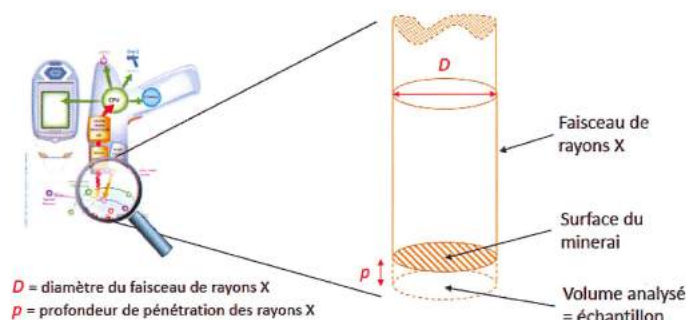
1. Dépend principalement de la granulométrie du minerai et de la composition minéralogique des particules (grains).
2. Génère une erreur fondamentale d'échantillonnage **INDEPENDANTE** de l'appareil utilisé.
3. L'erreur fondamentale d'échantillonnage correspond à l'erreur **MINIMALE** commise quand l'échantillonnage est idéalement réalisé.

### Hétérogénéité de distribution

### A l'échelle du front d'exploitation

1. Liée à la répartition spatiale de la granulométrie et des teneurs.
2. Génère une erreur d'échantillonnage qui **S'AJOUTE** à l'erreur fondamentale d'échantillonnage.

## B. ANALYSE pXRF : ÉCHANTILLON



Selon le type d'appareil utilisé le volume analysé est compris entre  $0,010 \text{ cm}^3$  et  $0,016 \text{ cm}^3$ , soit une masse d'échantillon de l'ordre de quelques dizaines de milligrammes.

Faible représentativité de l'échantillon par rapport au front d'exploitation.

## C. AMÉLIORER LA PRÉCISION DES MESURES

1. Augmenter la masse de l'échantillon analysé.
2. Prélever (faire la mesure) dans un matériau le plus homogène possible.

### Etape 1

### Augmenter la masse de l'échantillon

- A. **Impossible** physiquement : fixée par la taille du faisceau de rayons X
- B. **Multiplier** le nombre de mesures unitaires  
Erreur sur la moyenne de  $n$  points = erreur d'une mesure/ $\sqrt{n}$

### Etape 2

### Homogénéiser le matériau

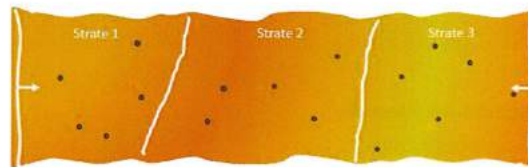
- A. **Broyer** finement (quelques centaines de  $\mu\text{m}$ ) le minéral avant de réaliser la mesure sur une pastille : réduction de l'hétérogénéité de constitution et donc de l'erreur fondamentale d'échantillonnage. Peut s'avérer difficile à mettre en œuvre *in situ*.

- B. Stratifier le front d'exploitation en zones/ensembles homogènes selon des critères de granulométrie, de couleur, d'altération ou autres. Evaluer visuellement la proportion relative de chacun des ensembles définis.
- C. Chaque zone/ensemble est analysé de façon indépendante. Multiplier le nombre de mesures sur chacun des ensembles. Le nombre de points de mesure est d'autant plus grand que l'hétérogénéité est importante. Un minimum de 20 points est réalisé par ensemble défini.

#### D. QUELQUES STRATÉGIES POSSIBLES

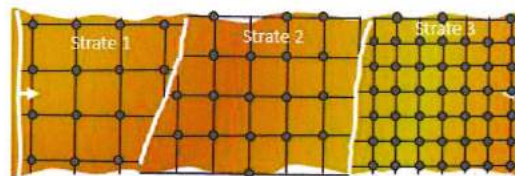
Les exemples présentés ici ne sont pas exhaustifs et dans tous les cas, le nombre minimal de 20 points de mesure par zone définie sera respecté.

##### Echantillonnage aléatoire



- Bien adapté à la caractérisation de zones présumées homogènes.
- Peut être mise en œuvre facilement sur des zones de grande taille, bien que la couverture puisse ne pas être optimale.
- Risque de biais important.

##### Echantillonnage systématique

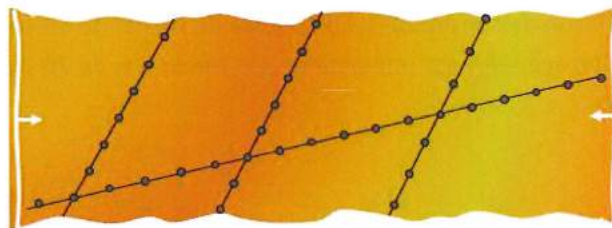


- Position des points parfaitement statistique : facilite l'exploitation des résultats.
- Couverture optimisée des zones de grande taille, mais mise en œuvre contraignante.
- Plus facile à mettre en œuvre sur des zones de petite taille.

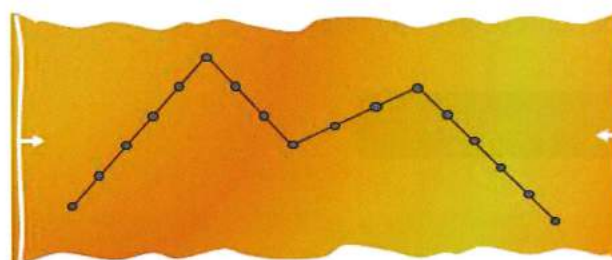


## Echantillonnage non systématique

Par profils



En M (ou en X, etc.)



- Aléas d'expertise non négligeable.
- Outil statistique non utilisable.
- Peut être utilisé en 1<sup>ère</sup> approche pour orienter une investigation plus fine.

## Annexe B : Kit XRF

Le kit XRF est un appareillage conçu pour faire des analyses élémentaires rapides au laboratoire. Il est plus ouvert que les appareils pXRF dans le sens où l'utilisateur peut accéder aux différents étages du traitement de la donnée, que ce soit au niveau du traitement du spectre (filtrage, ligne de base etc.) ou des algorithmes de quantification. Il est constitué d'un tube à rayons-X, d'un détecteur SDD, d'un support et d'une suite de logiciels permettant de traiter les spectres et de quantifier les éléments. La Figure 71 montre, à gauche, une photographie du kit et, à droite, un exemple de spectre XRF.

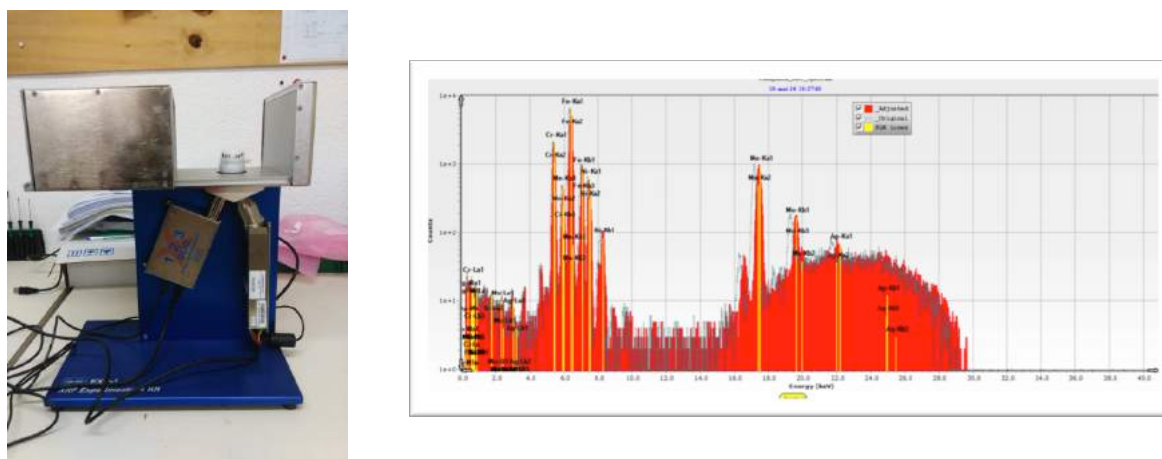


Figure 71 : Kit XRF

Après une phase de prise en main du matériel, différents essais ont été conduits sur les échantillons secs et pulvérisés de la base de données (LAT et SAP).

Dans un premier temps, l'ensemble des procédures de traitement et de quantification du kit ont été testées avec plus ou moins de succès. Cependant, l'objectif in fine étant de proposer des algorithmes adaptés aux minerais de nickel de la Nouvelle-Calédonie, un premier algorithme, celui de Lucas-Tooth et Price, a ensuite été implémenté.

### A. Quantification à l'aide du logiciel XRS-FP d'Amptek

Le logiciel XRS-FP d'Amptek permet de configurer le tube à rayons-X, d'acquérir les données brutes, de traiter les spectres XRF et de quantifier les éléments. Plusieurs méthodes de correction (FP, SIR-FP et SLQ) et de calibration (standardless, single standard, multiple standards) peuvent être sélectionnées comme le montre la Figure 72.

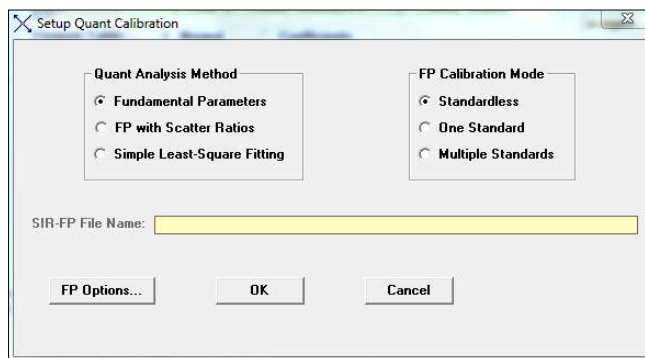


Figure 72 : Configuration des méthodes de quantification et de calibration

La Figure 73 montre, à titre d'exemple, le résultat d'une quantification sur le fer à partir du modèle FP standardless.

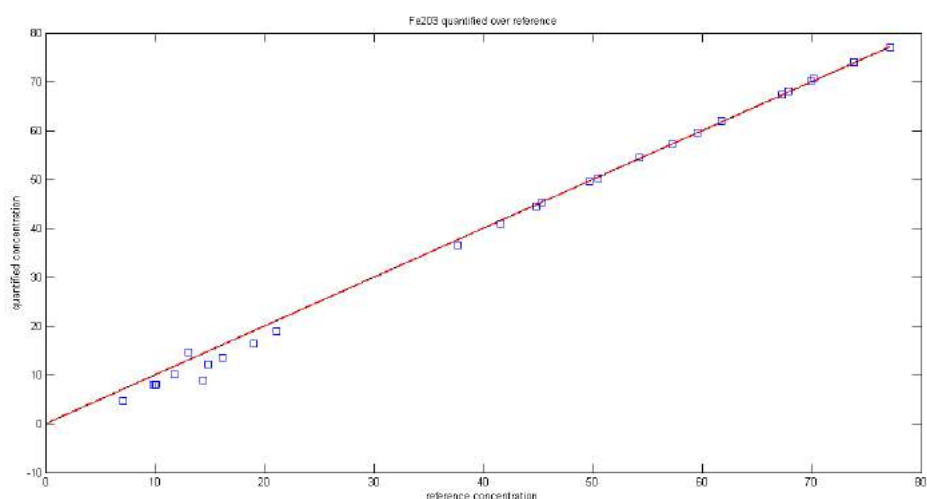


Figure 73 : Résultats de la quantification du fer avec le mode FP standardless

#### B. Quantification à l'aide de l'algorithme de Lucas-Tooth et Price

L'objectif ici n'est pas d'améliorer les étapes de traitement du spectre, à savoir la soustraction du background, le lissage, la détection des pics et la mesure des intensités mais de proposer ou de modifier des algorithmes de quantification. Le logiciel d'Amptek est donc utilisé uniquement pour générer les intensités nettes  $I$ . L'algorithme de quantification prend en entrée ces intensités qu'il manipule pour fournir les concentrations.

Pour sa rapidité d'exécution et son faible besoin en ressources informatiques, il a été décidé d'utiliser l'algorithme de Lucas-Tooth et Price (1961) :

$$C_i = I_i \left[ k_0 + \sum_{j \neq i}^n k_{ij} I_j \right]$$

où  $k_{ij}$  et  $k_0$  sont les coefficients de correction. Ces coefficients peuvent être obtenus par ajustement à partir d'une base d'échantillons de référence. Le nombre de coefficients à déterminer étant de  $n+1$ , cette étape requiert à minima l'utilisation  $n+1$  standards. La correction des effets matriciels se fait via l'intensité des éléments qui interfèrent et non pas à partir des concentrations comme classiquement. Pour cette raison, la gamme de concentration pour laquelle cet algorithme donne des résultats satisfaisants est plus faible. La calibration a été réalisée à partir des échantillons de référence (LAT 101 à 114, SAP 201 à 207 et SAP 209 à 213). Les intensités prises en compte dans l'ajustement sont celles des éléments suivants : Ni, Co, Fe, Cr, Mn. Avec la configuration de mesure choisie, ces éléments sont les seuls pour lesquels les intensités sont significatives. La Figure 74 compare la teneur de référence à celle résultant de cette analyse pour le fer, figure de gauche, et le nickel, figure de droite. Sur échantillon sec, la grande majorité des résultats sont inclus dans les limites fixées pour la quantification. L'écart maximal est de 1.33 % pour le fer (au lieu de 1%) et de 0.11 % pour le nickel (au lieu de 0.1%).

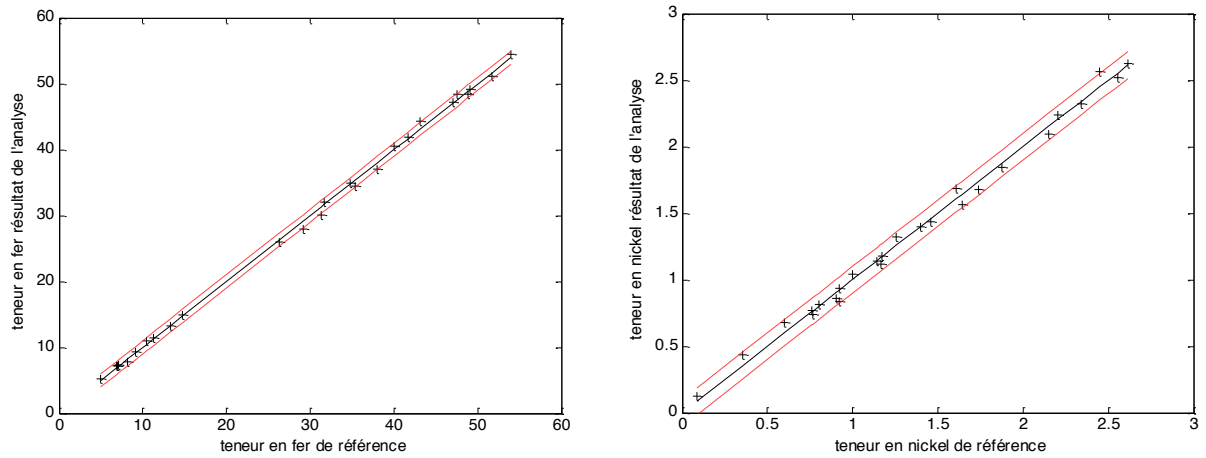


Figure 74 : Résultats de la quantification du fer et du nickel avec l'algorithme Lucas-Tooth et Price

La quantification sur échantillons secs donnant des résultats probants, la prochaine étape consistera à inclure l'effet de la teneur en eau.

## Annexe C : Kit d'échantillonnage

Le kit d'échantillonnage, développé par la société Thermo Fisher Scientific et mis à disposition à titre gracieux par la société Fondis-Bioritech, est composé d'un moulin broyeur et d'outils permettant la réalisation de pastilles. Le broyeur permet de réduire des pierres et blocs de roches en une poudre homogène et de granulométrie adaptée à la mesure pXRF. Les différents éléments sont présentés sur la Figure 75.

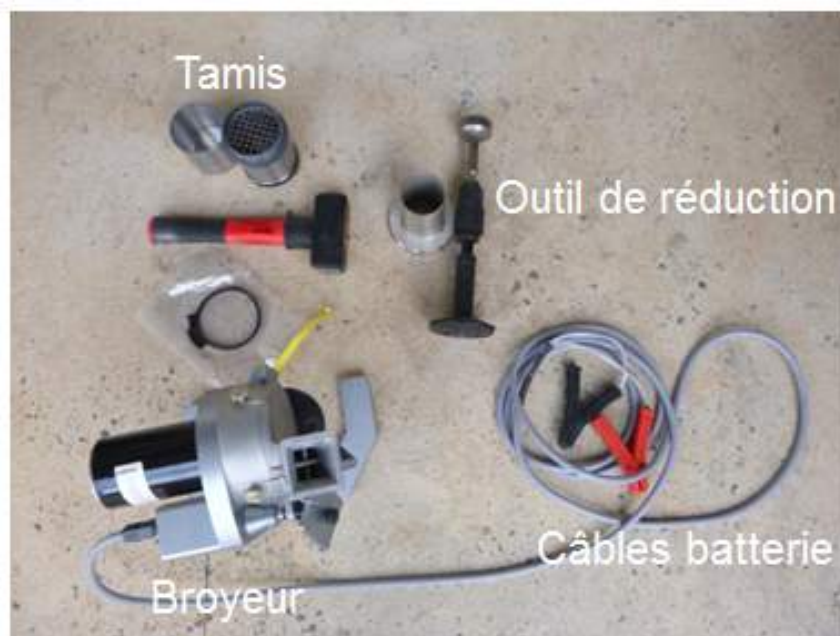


Figure 75 : Contenu du kit d'échantillonnage

Il a été testé sur plusieurs échantillons bruts et secs dans la cadre d'un stage M2 au laboratoire PPME (Gaschaud, 2015). La Figure 76 présente les différentes étapes, de la réduction granulométrique à l'opération de pastillage.



a) Échantillon brut



b) Réduction de la granulométrie



c) Tamisage



d) Alimentation du broyeur



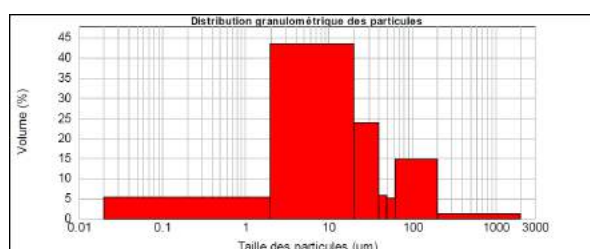
e) Récupération du matériel broyé



f) Opération de pastillage



g) Pastille sur socle



$$d(0,1) = 3,77\mu\text{m}$$

$$d(0,5) = 20,51\mu\text{m}$$

$$d(0,9) = 89,04\mu\text{m}$$

h) Distribution granulométrique

Figure 76 : Présentation des différentes étapes de préparation de l'échantillon

Le broyage est très efficace puisqu'il permet d'atteindre une granulométrie inférieure à 100µm mais le kit paraît difficilement envisageable dans le cadre d'une opération de pilotage de front. En effet, le broyeur étant alimenté sur batterie, il nécessite la présence d'un véhicule à proximité. Il est par ailleurs trop imposant et lourd et ne peut être utilisé sur des matériaux contenant jusqu'à 40 voire 50% d'eau.

Néanmoins, si un véhicule peut être positionné à proximité du chantier, la mise en œuvre du kit permettrait de résoudre les problèmes rencontrés avec les mesures pXRF sur les panneaux composés de roches, cf. chapitre 9.

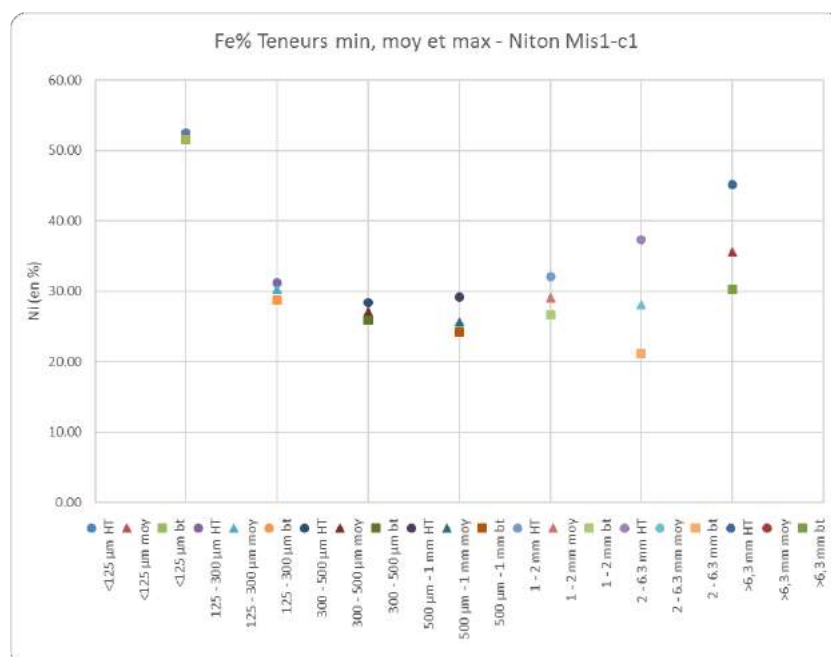
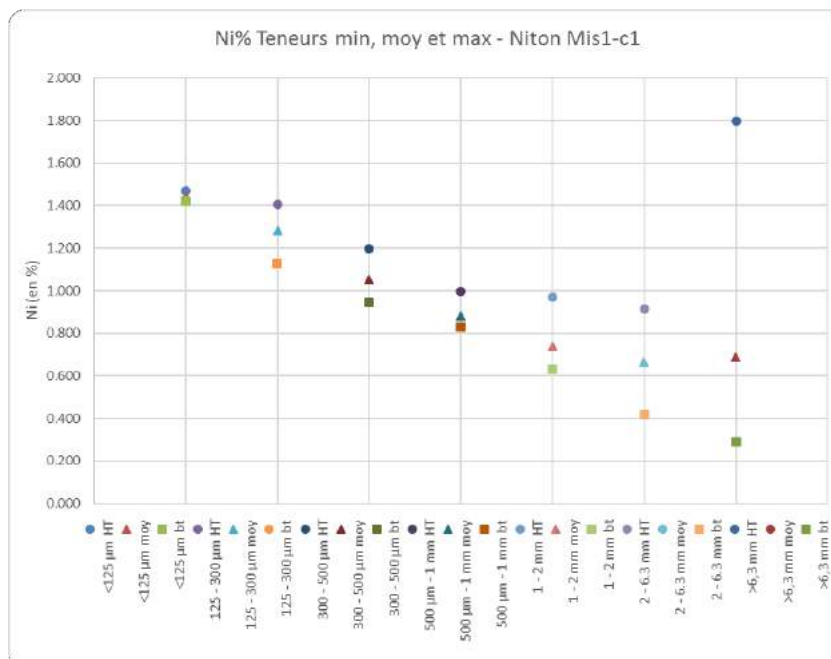
## Annexe D : Table de conversion élément vers oxyde (Glascook, 1991)

Table 39. Multipliers for Element-to-Oxide and Oxide-to-Element Conversions

Element-to-Oxide	Multiplier	Oxide-to-Element	Multiplier
Al ----> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.890	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ----> Al	0.5291
B ----> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.215	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ----> B	0.3110
Ba ----> BaO	1.116	BaO ----> Ba	0.8961
Be ----> BeO	2.778	BeO ----> Be	0.3600
C ----> CO <sub>2</sub>	3.663	CO <sub>2</sub> ----> C	0.2730
Ca ----> CaO	1.399	CaO ----> Ca	0.7148
Cd ----> CdO	1.143	CdO ----> Cd	0.8749
Co ----> CoO	1.272	CoO ----> Co	0.7862
Cr ----> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.462	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ----> Cr	0.6840
Cs ----> Cs <sub>2</sub> O	1.060	Cs <sub>2</sub> O ----> Cs	0.9434
Cu ----> CuO	1.252	CuO ----> Cu	0.7987
Fe ----> FeO	1.287	FeO ----> Fe	0.7770
Fe ----> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.431	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ----> Fe	0.6988
FeO ----> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.112	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ----> FeO	0.8993
Ga ----> Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.689	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ----> Ga	0.5921
K ----> K <sub>2</sub> O	1.205	K <sub>2</sub> O ----> K	0.8299
La ----> La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.172	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ----> La	0.8532
Li ----> Li <sub>2</sub> O	2.150	Li <sub>2</sub> O ----> Li	0.4651
Mg ----> MgO	1.658	MgO ----> Mg	0.6031
Mn ----> MnO	1.292	MnO ----> Mn	0.7740
Mn ----> Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.437	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ----> Mn	0.6959
Mn ----> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1.389	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ----> Mn	0.7199
Mo ----> MoO <sub>3</sub>	1.499	MoO <sub>3</sub> ----> Mo	0.6671
Na ----> Na <sub>2</sub> O	1.348	Na <sub>2</sub> O ----> Na	0.7418
Nd ----> Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.167	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ----> Nd	0.8569
Ni ----> NiO	1.272	NiO ----> Ni	0.7862
P ----> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.294	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ----> P	0.4359
Pb ----> PbO	1.078	PbO ----> Pb	0.9276
Rb ----> Rb <sub>2</sub> O	1.094	Rb <sub>2</sub> O ----> Rb	0.9141
Si ----> SiO <sub>2</sub>	2.141	SiO <sub>2</sub> ----> Si	0.4671
S ----> SO <sub>3</sub>	2.500	SO <sub>3</sub> ----> S	0.4000
Sc ----> Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.534	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ----> Sc	0.6519
Sr ----> SrO	1.182	SrO ----> Sr	0.8460
Ti ----> TiO <sub>2</sub>	1.669	TiO <sub>2</sub> ----> Ti	0.5992
U ----> U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1.179	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ----> U	0.8482
V ----> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.786	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ----> V	0.5599
Y ----> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.271	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ----> Y	0.7868
Zn ----> ZnO	1.245	ZnO ----> Zn	0.8032
Zr ----> ZrO <sub>2</sub>	1.351	ZrO <sub>2</sub> ----> Zr	0.7402

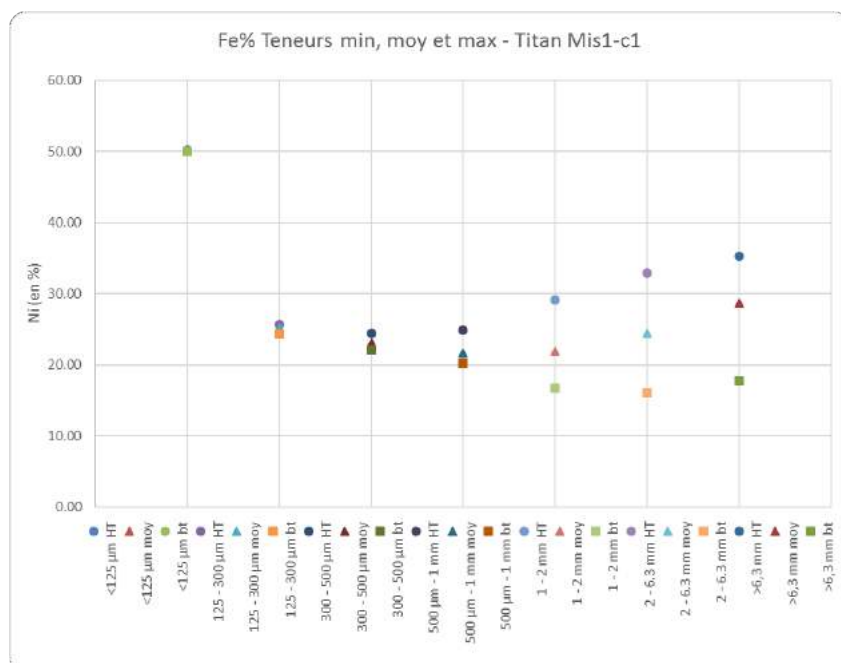
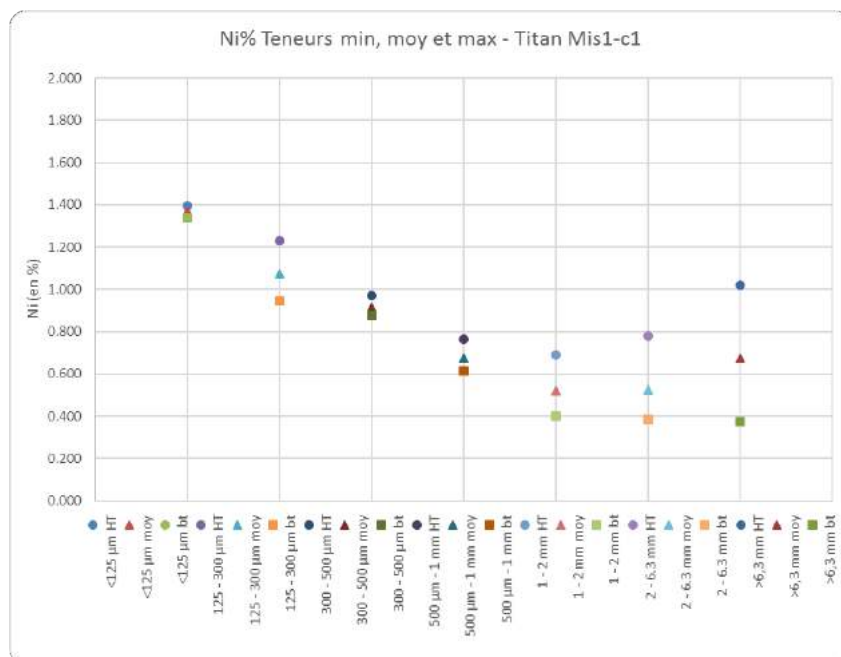
## Annexe E : Modèles de matière

Teneurs minimales, moyennes et maximales retenues dans les modèles de matière pour le calcul de l'erreur fondamentale d'échantillonnage par échantillon et par appareil utilisé.

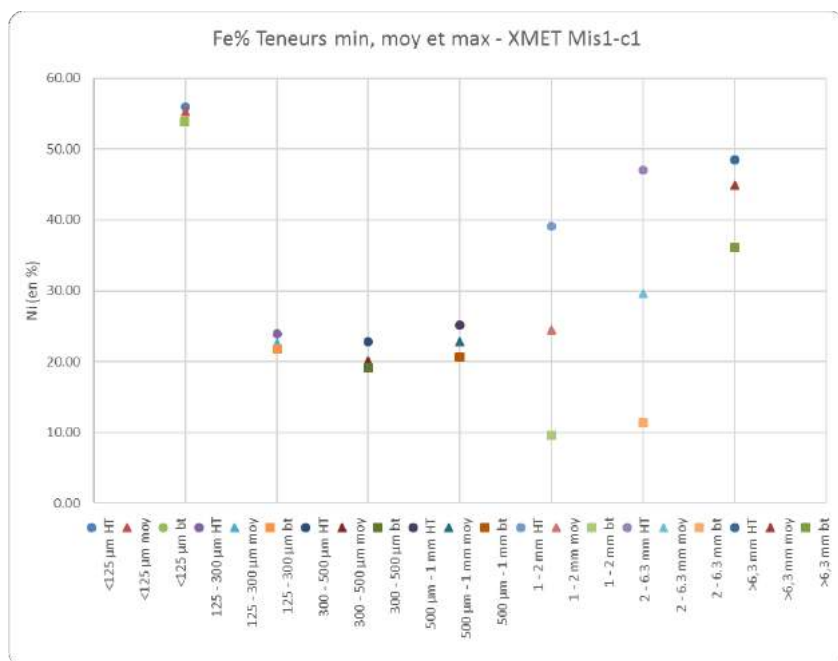
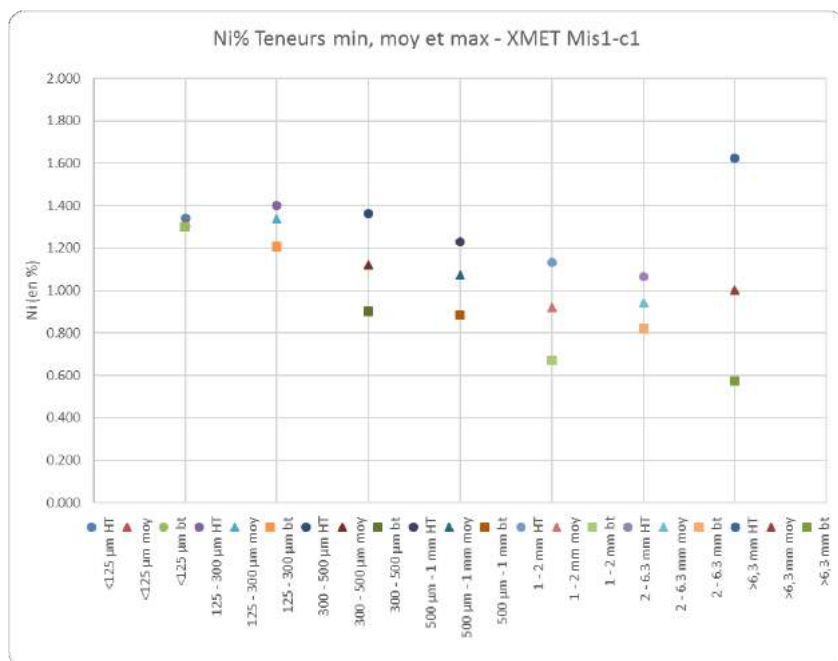


Teneurs moyennes et teneurs Min/Max en Nickel et en Fer – Echantillon Mis1-C1  
(Mesures au Niton)

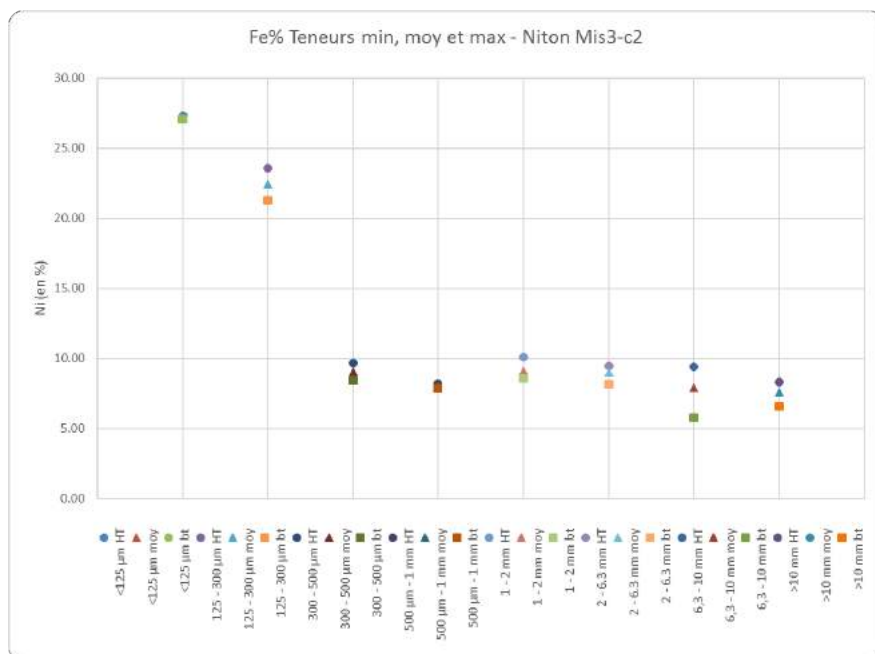
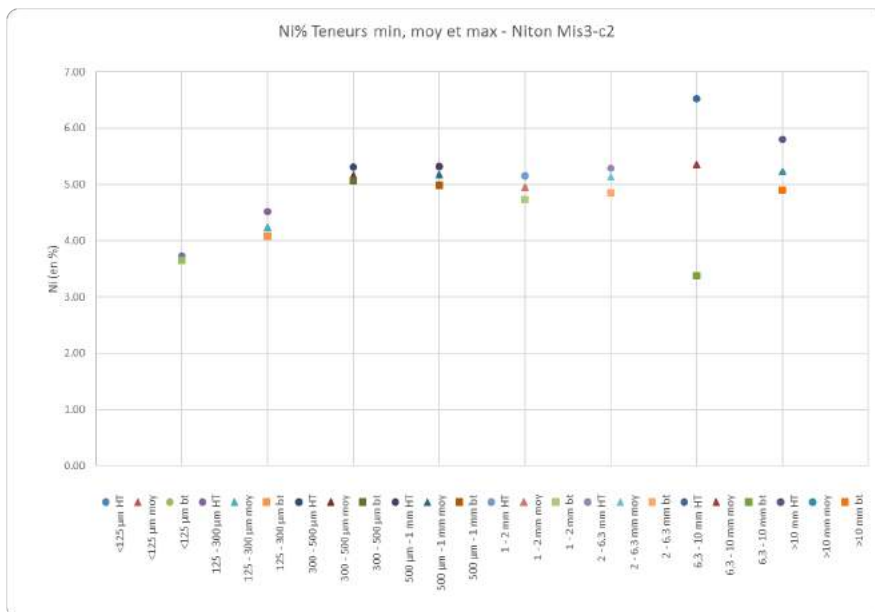




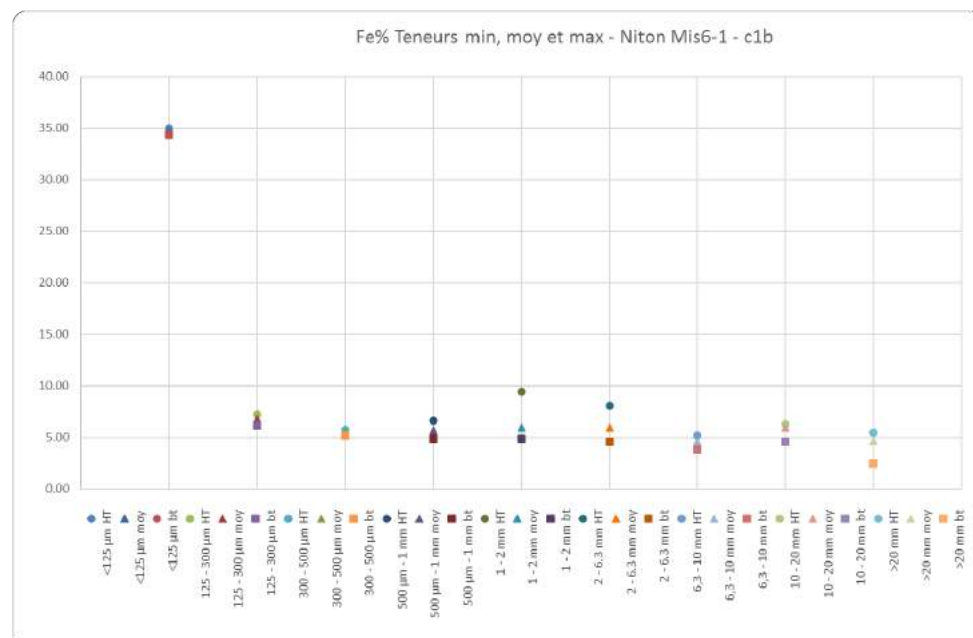
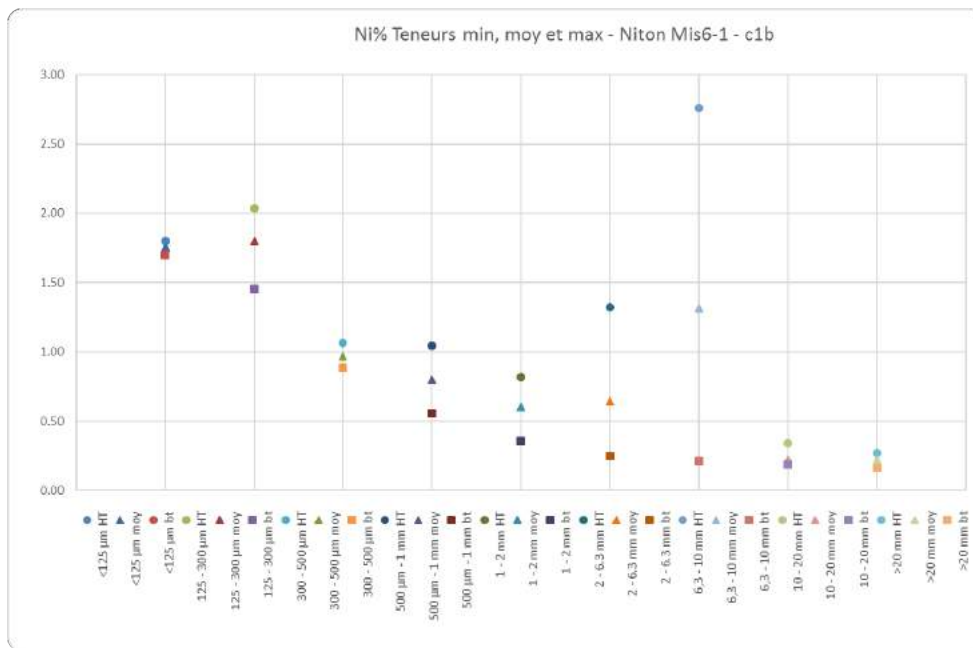
Teneurs moyennes et teneurs Min/Max en Nickel et en Fer – Echantillon Mis1-C1 (Mesures au Titan)



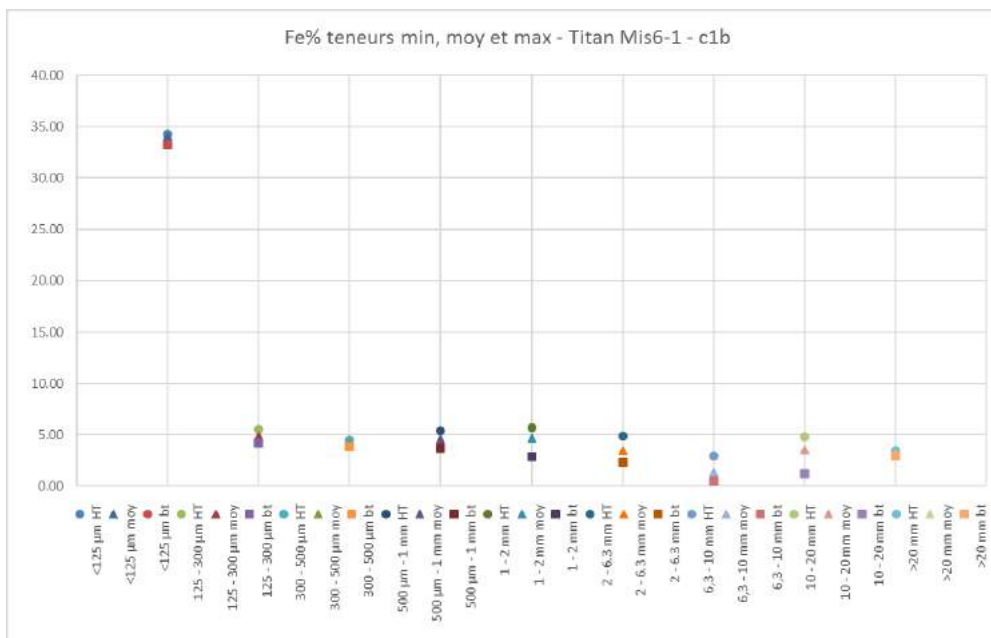
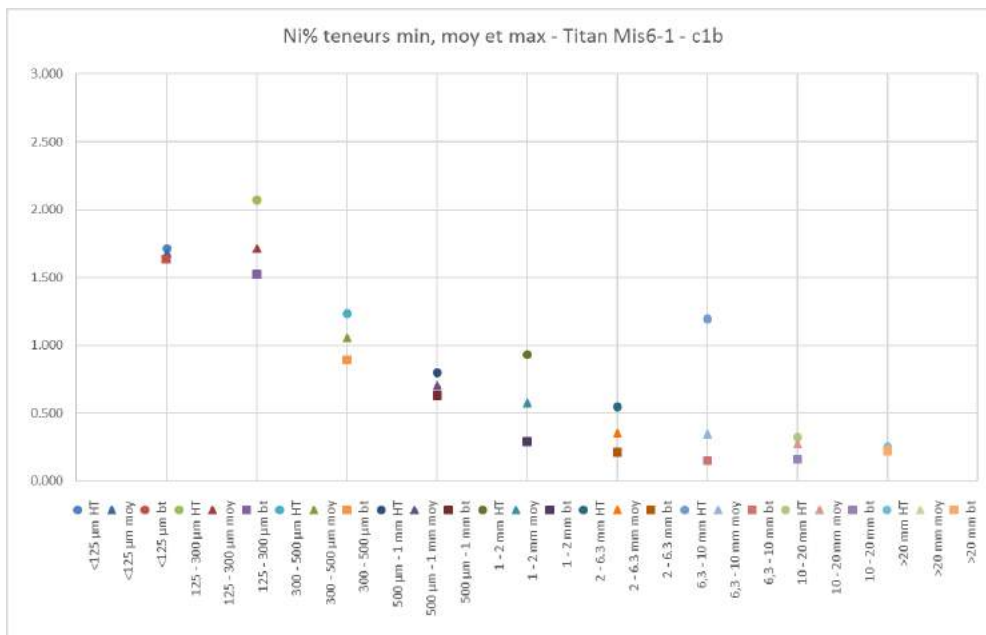
Teneurs moyennes et teneurs Min/Max en Nickel et en Fer – Echantillon Mis1-C1  
(Mesures au XMET)



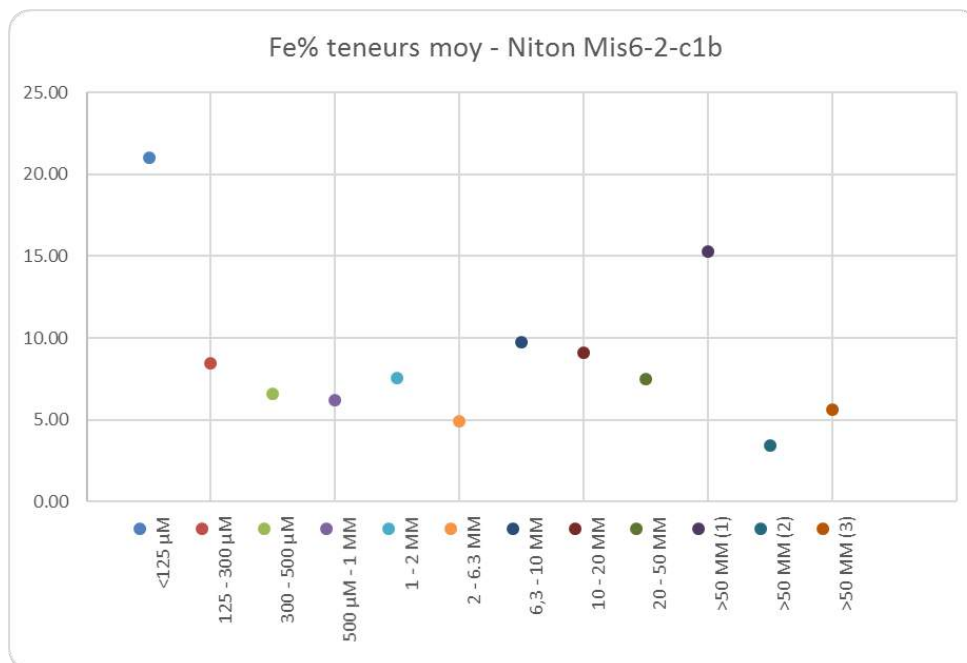
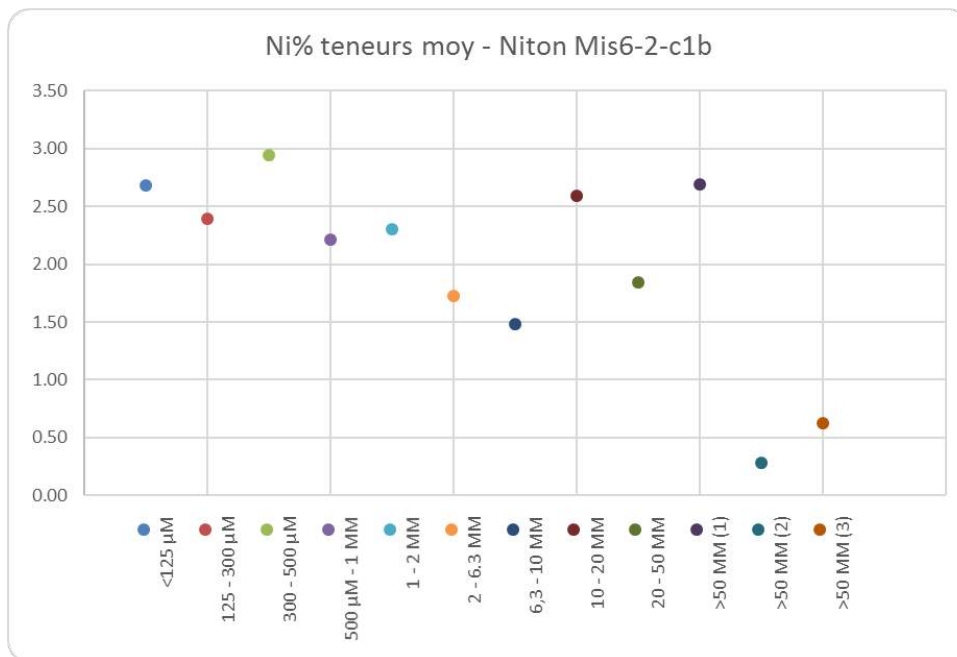
Teneurs moyennes et teneurs Min/Max en Nickel et en Fer – Echantillon Mis3-C2 (Mesures au Niton)



Teneurs moyennes et teneurs Min/Max en Nickel et en Fer – Echantillon Mis6-C1b (Mesures au Niton)



Teneurs moyennes et teneurs Min/Max en Nickel et en Fer – Echantillon Mis6-C1b (Mesures au Titan)



Teneurs moyennes en Nickel et en Fer – Echantillon Mis6-2-C1b  
(Mesures au Niton)







