



HAL
open science

Mesures “ in situ ” des teneurs en nickel des profils d’altération latéritiques en Nouvelle-Calédonie. Rapport scientifique final

Thomas Quiniou, Valérie Laperche

► To cite this version:

Thomas Quiniou, Valérie Laperche. Mesures “ in situ ” des teneurs en nickel des profils d’altération latéritiques en Nouvelle-Calédonie. Rapport scientifique final. [Rapport de recherche] Programme Mesures in situ [tome 1]. Tome Nickel et Environnement. BRGM/RP-59436-FR, CNRT Nickel et son environnement. 2011, 190 p. ird-02160825v2

HAL Id: ird-02160825

<https://ird.hal.science/ird-02160825v2>

Submitted on 6 Nov 2021

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

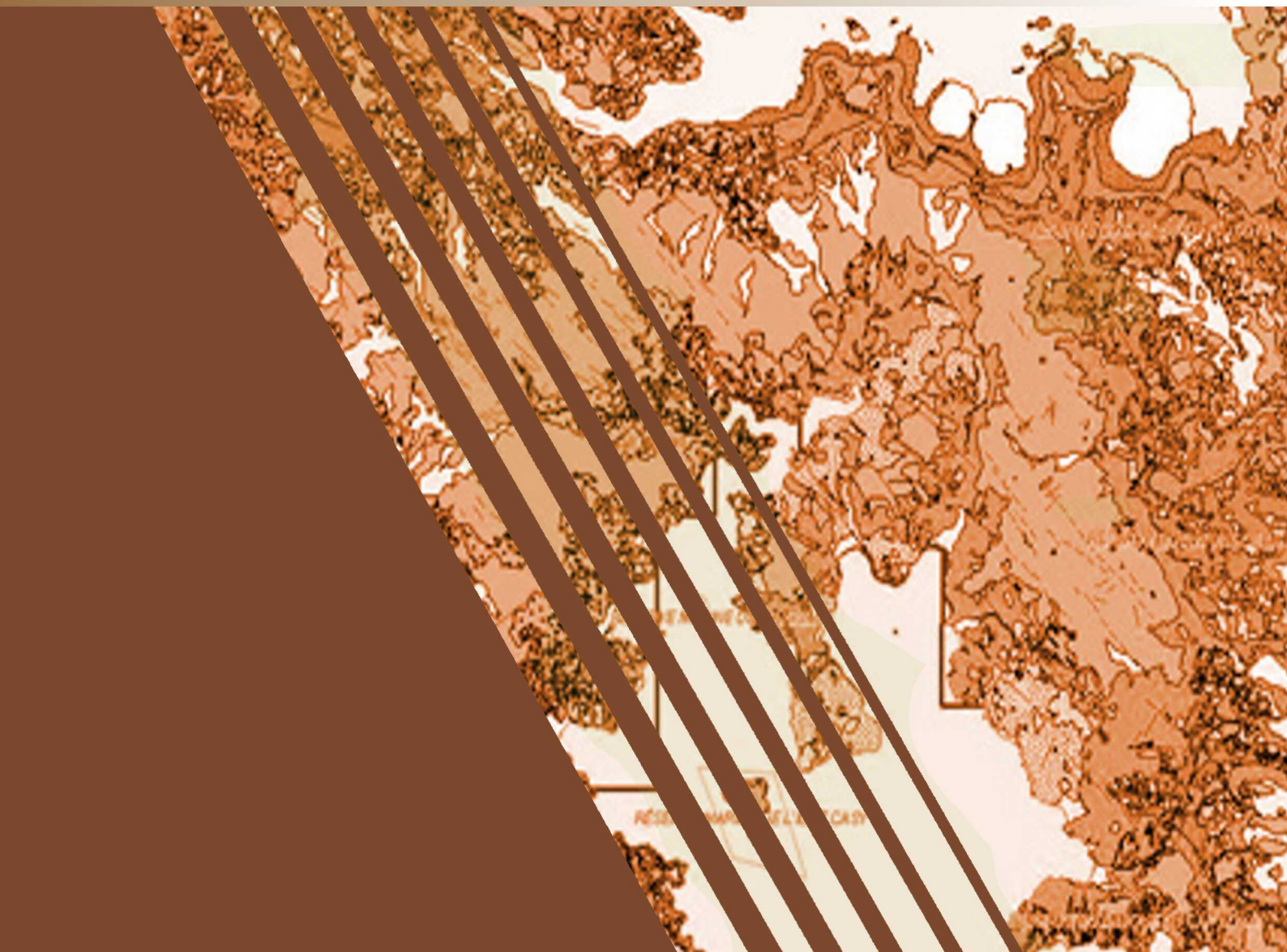
Edition 2011

MESURES IN *SITU* DES TENEUR

EN NOUVELLE-CALÉDONIE

[TOME 1]

Mesure in situ des teneurs en nickel des profils
d'altération latéritiques en Nouvelle-Calédonie



Mesures « in situ » des teneurs des profils d'altération latéritiques en **Nouvelle-Calédonie**

Etude financée par le CNRT « Nickel et son environnement

Ce programme n'a pas bénéficié de cofinancement

Programme de recherche appliquée lancé en 2009

Travaux réalisés par le BRGM et l'UNC

Projet d'une durée de 12 mois

Rendu Final de 196 pages

2011

RENDU

Titre : Mesures *in situ* des teneurs

De : Thomas Quiniou et Valérie
Laperche

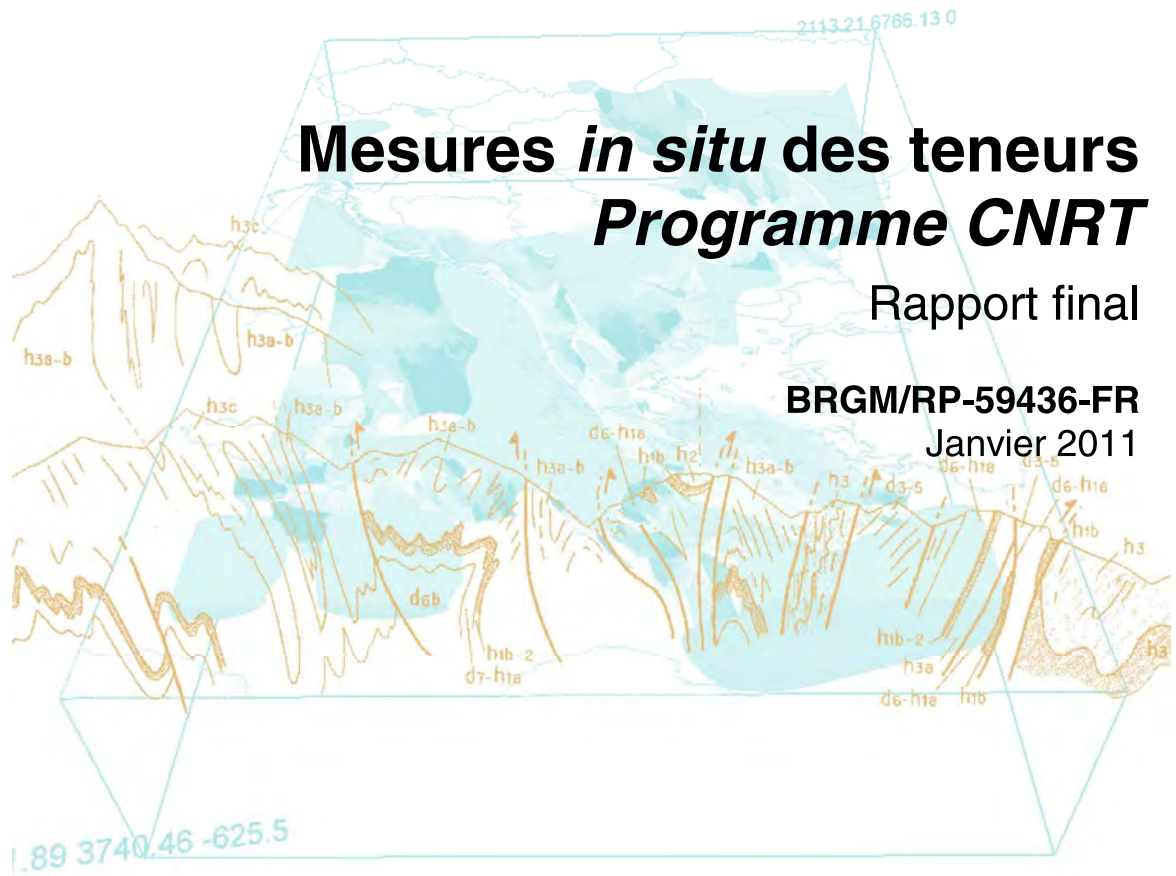
Janvier 2011

LIVRABLE



Projet «Mesures *in situ* des teneurs»

Valérie Laperche



Mesures *in situ* des teneurs Programme CNRT

Rapport final

BRGM/RP-59436-FR
Janvier 2011

Mesures « *in situ* » des teneurs **Programme CNRT**

Rapport final

BRGM/RP-RC-59436-FR
Janvier 2011

T. Quiniou et V. Laperche

Vérificateur :

Nom : Laurent Bailly

Date :

Signature :

Approbateur :

Nom : Hervé Garboriau

Date :

Signature :

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.

Mots clés : FPXRF, analyse de terrain, Nickel, Fer, latérite, saprolite, humidité, granulométrie, hétérogénéité.

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

Quiniou T., Laperche V. (2011) - Mesures « in situ » des teneurs, Programme CNRT, Rapport final, BRGM/RP-RC-59436-FR, 141 p., 99 ill., 29 tab. et 10 ann.

Synthèse

Cette étude fait suite à la réponse à l'appel à projet du CNRT Nickel et Technologie sur le thème des mesures *in situ* des teneurs en nickel des profils d'altération latéritiques des péridotites de Nouvelle Calédonie. Le projet « Mesure *in situ* des teneurs », d'une durée de 12 mois, a fait l'objet d'une collaboration entre le CNRT, l'Université de la Nouvelle-Calédonie et le BRGM. Les objectifs généraux du projet sont :

- 1) Un état de l'art ou un recueil des données, des problèmes et des besoins des sociétés minières. Dans cette phase ont été identifiés les problèmes communs rencontrés et les problèmes plus particuliers à chaque type de gisements (gisement latéritiques, gisements saprolitiques, problème du cobalt, etc).
- 2) En fonction de la phase précédente, des expérimentations en laboratoire et *in situ* (sondages et fronts) ont été menées sur des échantillons provenant de différents sites pour essayer de répondre aux problèmes identifiés.

L'état de l'art a montré des situations bien distinctes entre les sociétés minières. Pour certaines, il s'agissait d'affiner les procédures et d'apporter des solutions techniques aux verrous identifiés lors de leurs essais (humidité, détection du cobalt) alors que pour d'autres, qui sont plus dans l'expectative, notre mission a été de leur apporter une visibilité sur les capacités et les limites du FPXRF vis-à-vis de leurs propres contraintes afin qu'ils puissent décider de l'opportunité ou non d'acquérir un tel matériel.

Le principal intérêt d'investir dans un appareil portable à fluorescence X (FPXRF) est de l'utiliser *in situ* mais la rapidité et la facilité d'obtention des analyses chimiques multi élémentaires par fluorescence X portable ne doit pas laisser penser que l'ensemble des résultats est exploitable en l'état. Il est nécessaire, avant d'utiliser ce type d'appareil, de connaître les limites de la méthode de fluorescence X et de mieux comprendre les différents paramètres susceptibles d'influencer la mesure du FPXRF. En effet, sans une connaissance et une maîtrise de ces paramètres, il est très facile, par défaut d'expérience, de valider des mesures erronées, liées à toutes les contraintes et limitations que l'utilisation *in situ* de ces appareils implique. Cela est d'autant plus vrai que les FPXRF sont très simples d'utilisation.

S'il est vrai que la fluorescence X portable permet d'obtenir des mesures rapidement, de diminuer le coût analytique et d'améliorer la représentativité sur l'ensemble du terrain, elle augmente aussi l'incertitude au niveau du point de mesure. Il est donc important de connaître ces paramètres et de savoir comment ils influencent la mesure. Ces paramètres sont soit liés à la méthode (interférences entre éléments, effet de matrice...) et l'analyse (justesse, variabilité...), soit à l'échantillon (granulométrie, taux d'humidité...).

Un ensemble de tests a été entrepris au laboratoire, mais aussi sur le terrain afin de déterminer l'influence des paramètres suivants :

- la variabilité de la mesure,
- la justesse de la mesure,
- la limite de détection pour certains éléments (magnésium, cobalt),
- le domaine de linéarité,
- les interférences (entre éléments, les effets de matrice, ...).
- L'influence de l'humidité,
- L'influence de la granulométrie et de la répartition des éléments dans les fractions.

En général, les tests faits au laboratoire ont été réalisés avec des échantillons séchés, broyés (< 125 µm) et pastillés. La pression de pastillage a peu d'effets sur les éléments principaux comme le fer et le nickel mais a une faible influence sur les éléments légers.

Les expériences montrent que la variabilité spatiale est plus importante que la variabilité temporelle. Bien que les échantillons soient pulvérisés, les teneurs varient de manière importante en fonction de la position de la tête de mesure sur la pastille. Cela signifie qu'il est préférable de multiplier les mesures en différents endroits de l'échantillon et qu'en contrepartie, il est possible de diminuer la durée de la mesure.

En général, pour un même échantillon, les teneurs en nickel et en fer restent à peu près constantes en fonction de la durée de la mesure. Par contre, la dispersion de la mesure et la dispersion temporelle diminuent en fonction de la durée de la mesure. Comme précédemment, la prise de plusieurs mesures sur différentes zones d'un même échantillon doit permettre de limiter l'erreur de la mesure avec le FPXRF.

L'estimation des teneurs fait intervenir des calculs et des compensations complexes, le fait d'avoir une phase majoritaire peut avoir des conséquences sur l'estimation des autres éléments. L'analyse des teneurs sur échantillons granulo-classés avait pour objectif de déterminer les teneurs en fonction de la taille des particules par type de matériaux (latérites et saprolites). Malgré le faible nombre d'échantillon (3), cette étude sur la granulométrie montre qu'il est possible de retrouver des valeurs proches de la référence. Si la granulométrie d'un front peut être estimée, même partiellement (par exemple : matériau très terreux et altéré ou matériau moyennement altéré avec présence de grains millimétriques), une étude plus approfondie pourrait aboutir à une procédure qui permette de compenser les teneurs et de fournir des incertitudes par type de faciès. Pour être complète, l'étude devra également être menée conjointement avec l'humidité puisque les deux paramètres, humidité et granulométrie, sont probablement liés (l'influence de l'humidité peut dépendre de la granulométrie).

Au-delà du lien qui la lie à l'humidité, la granulométrie pose aussi le problème de la représentativité de l'échantillon. En effet, le FPXRF analyse un volume donné de matériau. Plus ce dernier est fin, plus le nombre de particules contenu dans le volume est important. Lorsque la taille augmente et que finalement seule une particule ou une fraction de celle-ci est analysée, se pose le problème de sa représentativité par rapport à son environnement proche.

A cause du faible pouvoir de pénétration des rayons X, seule les premières couches des particules sont en général analysées. Il est donc primordial que l'ensemble de ces couches soit aussi homogène et représentatif que possible.

Dans les latérites et plus généralement dans les matériaux terreux, l'état de surface de l'échantillon n'est pas réellement problématique puisqu'il est en général aisé, après rafraîchissement de la zone, de lisser la surface à mesurer. Cette opération peut s'effectuer à l'aide d'une spatule ou par tassement avec une petite masse ou un outil spécifique. Lorsque le matériau à analyser est caillouteux, il est plus difficile, voire impossible, de présenter à l'appareil une surface lisse. Dans ce cas, le volume analysé n'est plus géométriquement correct.

L'eau contenue dans les échantillons atténue (diffusion et absorption) les rayonnements X. Au laboratoire, il est possible de définir des relations qui permettent de compenser les valeurs brutes en nickel et en fer en fonction du taux d'humidité. Sur front, cela implique que l'on ait accès à cette information à l'aide d'une sonde (de conductivité, à neutrons, TDR ou IR etc.). Les relations obtenues en laboratoire l'ont été sur des échantillons tamisés à 2 mm. *In situ*, la granulométrie peut varier de manière importante. Selon la quantité d'eau, la taille et la nature des particules (mouillabilité), l'eau peut entourer les grains, pénétrer dans les interstices et/ou faire gonfler le volume total. Dans ces conditions, le problème de l'humidité ne peut se réduire à une équation faisant intervenir uniquement la teneur en eau.

Les mesures faites sur des blocs décimétriques ont permis de mettre en évidence que plus l'altération est avancée, plus les dispersions sont faibles. Cette conclusion est logique puisque d'une part le matériau devient de plus en plus homogène et que d'autre part, la granulométrie diminue. Si l'on se base sur un cube décimétrique, 3 mesures sont suffisantes dans les latérites rouges et jaunes pour obtenir une incertitude de 0,1 % et de 1 % pour le nickel et le fer respectivement. Dans les latérites de transition (et si l'on extrapole dans les saprolites), il conviendra d'augmenter ce nombre à 7 ou 8 (Illustration 76 à illustration 81).

Chaque site et chaque appareil étant différent, une calibration spécifique doit être entreprise sur quelques échantillons de référence (au minimum 10) dont les teneurs seront réparties sur la plage caractéristiques du site et en fonction des éléments à analyser. Pour cette calibration, il est préférable de limiter la durée de mesure (à 10 ou 15"), mais d'en multiplier le nombre en différents endroits de l'échantillon pour s'approcher de la moyenne (au minimum 3).

Le Phazir™, contrairement à l'humidimètre à broches utilisé par les mineurs du territoire, permet de déterminer l'humidité de surface de l'échantillon, à l'instar du spectromètre de fluorescence X. La mesure de l'humidité permet une correction en « en temps réel » des analyses chimiques.

D'après les résultats obtenus sur le terrain avec les différentes applications développées pour le Phazir™, certaines d'entre-elles sont plus adaptées à l'analyse de certains matériaux alors que d'autres semblent plus « universelles ». Dans tous les cas, ces applications ne peuvent donner des résultats intéressants que sur des matériaux homogènes, de type latéritique. Les essais entrepris avec une saprolite tamisée à 2 mm n'ont pas été satisfaisants. Par contre, les essais réalisés avec une latérite jaune tamisée à 2 mm ont permis de déterminer correctement le taux d'humidité. Néanmoins, la variabilité des mesures est beaucoup plus grande que celle obtenue sur matériaux broyés.

Si les résultats sont 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, que ce soit pour la détermination de l'humidité (illustration 67) ou pour la détermination des teneurs avec le FPXRF (illustration 70).

Les paramètres qui n'ont pas pu être maîtrisés sont, soit liés à l'échantillon, soit à la méthode. Les échantillons très hétérogènes au niveau granulométrique, comme les saprolites, sont difficiles à analyser avec le FPXRF. Aucune amélioration "technique" de l'appareil ne permettra de résoudre ce problème car il doit être traité en amont de l'analyse (préparation de l'échantillon, stratégie d'échantillonnage).

Le dernier point qui nécessite une amélioration est la quantification des éléments proches du fer tels que le cobalt, le manganèse et le chrome. Leurs raies de fluorescence X sont très proches de celles du fer mais leurs intensités sont beaucoup moins intenses. En effet, le fer est présent en grande quantité dans les sols du territoire (de quelques pourcents à quelques dizaines de pourcents), alors que le cobalt et le manganèse sont, soit largement inférieurs au pourcent, soit de l'ordre du pourcent. Le chrome peut être présent dans les échantillons à des teneurs de plusieurs pourcents mais comme il est assez bien corrélé au fer, généralement, un échantillon riche en chrome (2 à 4 % Cr) présente des teneurs en fer élevées ($50 < \text{Fe}_2\text{O}_3 < 70$ %). L'amélioration des méthodes de traitement du signal ou/et une meilleure acquisition de ce signal permettront à terme d'affiner la détection et la quantification de ces éléments.

Sommaire

1. Introduction	17
1.1. CONTEXTE ET POSITIONNEMENT DU PROJET	17
1.2. LA GEOLOGIE DE LA NOUVELLE CALEDONIE.....	18
1.2.1. Les formations ultrabasiques.....	18
1.2.2. Altération des péridotites	19
1.3. INDUSTRIE MINIERE ET METALLURGIQUE EN NOUVELLE-CALEDONIE .	21
1.4. COMPARAISONS DES DIFFERENTES SITUATIONS ET ATTENTES DES MINEURS.....	22
2. Présentation des appareils analytiques	23
2.1. LE SPECTROMETRE DE FLUORESCENCE X	23
2.1.1. Principes physiques de la fluorescence X	23
2.1.2. Présentation de l'appareil portable de fluorescence X	24
2.1.3. Intérêts et limitations des FPXRF	26
2.2. LE SPECTROMETRIE PROCHE INFRAROUGE.....	28
2.2.1. Principe physique de l'infrarouge et modes de vibration des molécules d'eau	28
2.2.2. Présentation de l'appareil portable Phazir™	31
2.2.3. Avantages et inconvénients.....	32
2.3. METROLOGIE ET OUTILS STATISTIQUES.....	32
2.3.1. Moyenne et dispersion	32
2.3.2. Fidélité, justesse et précision	34
2.3.3. Calibration	35
3. Analyses au laboratoire	37
3.1. CALIBRATION DU SPECTROMETRE PORTABLE DE FLUORESCENCE X (FPXRF)	37
3.1.1. Instrument et configuration	37
3.1.2. Préparation des échantillons	38
3.1.3. Essais préliminaires	39
3.1.4. Analyse d'échantillons granulo-classés	57
3.1.5. Détection du magnésium sous Hélium	63

3.1.6. Base de saprolites pulvérisées à 125 µm (104 échantillons).....	65
3.1.7. Base de latérites pulvérisées à 125 µm (110 échantillons)	73
3.1.8. Bilan sur les échantillons pulvérisés de latérites et saprolites	80
3.2. LE SPECTROMETRE PROCHE INFRAROUGE : PHAZIR™	83
3.2.1. Calibration spectromètre proche infrarouge : PHAZIR™	83
3.2.2. Tests des différentes applications.....	86
4. Analyses sur le terrain	91
4.1. DETERMINATION DE L'HUMIDITE	91
4.1.1. Résultats sur front	91
4.1.2. Résultats sur sondage.....	93
4.1.3. Influence du conditionnement des échantillons.....	94
4.1.4. Comparaison avec l'humidimètre à broches	95
4.1.5. Essai de mise au point d'une application dédiée aux saprolites.....	97
4.1.6. Conclusion	98
4.2. ANALYSE DES TENEURS AU FPXRF	100
4.2.1. Analyse d'un sondage carotté sec.....	100
4.2.2. Analyse d'un sondage destructif.....	106
4.2.3. Dispersion des teneurs sur blocs décimétriques de latérites.....	108
4.2.4. Analyse directe sur front.....	113
4.2.5. Bilan des analyse FPXRF sur le terrain	126
5. Recommandations Pratiques	129
5.1. ECHANTILLONAGE DE SURFACE OU SUR FRONT	130
5.1.1. Echantillon de type terreux	130
5.1.2. Echantillon induré	131
5.1.3. Echantillon mixte	132
5.1.4. Calibration en laboratoire vs calibration sur front	132
5.2. ANALYSE DE SONDAGES CAROTTES.....	133
6. Conclusion et perspectives	135
7. Bibliographie	139

Liste des illustrations

Illustration 1 : Schéma de la distribution et de la terminologie des différents horizons d'altération (source : d'après B. Pelletier - SLN).....	20
Illustration 2 : Carte des principaux sites de production (source : DIMENC 2008).....	21
Illustration 3 : Modèle XL3t (gauche) et modèle XLT700 (droite).	25
Illustration 4 : Domaines spectraux du rayonnement électromagnétique de la lumière (d'après Dalibart et Servant, 2000).	29
Illustration 5 : Modes et fréquences fondamentaux de vibration de la molécule d'eau.	30
Illustration 6 : Présentation du Phazir™ 1624 (profil, fenêtre et pastille de calibration en dessous).....	31
Illustration 7 : Présentation du modèle microPhazir™.	32
Illustration 8 : Distribution normale (courbe de Gauss).....	33
Illustration 9 : Illustration des 3 termes : fidélité, justesse et précision.	34
Illustration 10 : Calibration des valeurs brutes.	35
Illustration 11 : Utilisation du XL3t au laboratoire avec le support de pailleasse (a) et la bouteille d'hélium (b).	38
Illustration 12 : Les différentes étapes de préparation des pastilles (a) Presse manuelle Perkin Elmer, (b) Outils à pastiller, (c) Pastille et (d) Stockage des pastilles..	39
Illustration 13 : Etude des variabilités spatiales et temporelles de la mesure du nickel sur plusieurs échantillons.....	41
Illustration 14 : Etude des variabilités spatiales et temporelles de la mesure du fer sur plusieurs échantillons.....	42
Illustration 15 : Variations de la dispersion sur une mesure et de la dispersion temporelle en fonction de la durée de la mesure du nickel.	43
Illustration 16 : Variation de la dispersion de la mesure et de la dispersion temporelle en fonction de la durée de la mesure du nickel.	43
Illustration 17 : Variations de la dispersion sur une mesure et de la dispersion temporelle en fonction de la durée de la mesure du fer.	44
Illustration 18 : Variation de la dispersion de la mesure et de la dispersion temporelle en fonction de la durée de la mesure du fer.	44
Illustration 19 : Variations de la dispersion sur une mesure et de la dispersion temporelle en fonction de la durée de la mesure du cobalt.....	45
Illustration 20 : Variation de la dispersion de la mesure et de la dispersion temporelle en fonction de la durée de la mesure du cobalt.	45
Illustration 21 : Effet de la pression sur la mesure au FPXRF en nickel.....	46
Illustration 22 : Effet de la pression sur la mesure au FPXRF en fer.....	46
Illustration 23 : Perte (P) sur le teneur en Ni en fonction de la teneur en eau des échantillons.	48

Illustration 24 : Plage d'erreur sur le facteur correctif de la mesure du nickel en fonction de la teneur en eau.....	49
Illustration 25 : Evolution de la balance en fonction de l'humidité.....	50
Illustration 26 : Perte sur la teneur en nickel en fonction de la balance.....	51
Illustration 27 : Teneurs en Ni des 4 échantillons ; En violet : mesure brute au FPXRF de la teneur en Ni, en bordeaux : teneur en Ni corrigée du taux d'humidité et en jaune : teneur en Ni corrigée de la valeur de la balance.....	52
Illustration 28 : Perte (P) sur le teneur en Fe en fonction de la teneur en eau des échantillons.....	53
Illustration 29 : Plage d'erreur sur le facteur correctif en fonction de la teneur en eau.....	54
Illustration 30 : Perte sur la teneur en fer en fonction de la balance.....	54
Illustration 31 :Teneurs en Fe des 4 échantillons ; En violet : mesure brute au FPXRF de la teneur en Fe, en bordeaux : teneur en Fe corrigée du taux d'humidité et en jaune : teneur en Fe corrigée de la valeur de la balance.....	56
Illustration 32 : Photographies des différentes fractions d'un échantillon de saprolite caillouteuse.....	57
Illustration 33 : Teneurs en Ni (%) dans les différentes fractions de l'échantillon de saprolite.....	58
Illustration 34 : Teneurs en Fe (%) dans les différentes fractions de l'échantillon de saprolite.....	59
Illustration 35 : Teneurs en Ni (%) dans les différentes fractions d'un échantillon de latérite.....	60
Illustration 36 : Teneurs en Fe (%) dans les différentes fractions d'un échantillon de latérite.....	60
Illustration 37 : Teneurs en Ni (%) dans les différentes fractions du second échantillon de latérite.....	61
Illustration 38 : Teneurs en Fe (%) dans les différentes fractions du second échantillon de latérite.....	62
Illustration 39 : Analyse du Mg avec et sans l'utilisation d'une purge à l'hélium.....	64
Illustration 40 : Analyse par FPXRF équipé d'une purge à l'hélium.....	64
Illustration 41 : Corrélation entre les données de XRF laboratoire et de l'appareil portable (FPXRF) pour le nickel.....	65
Illustration 42 : Ecart absolu (XRF Laboratoire - FPXRF) après calibration du Nickel.....	66
Illustration 43 : Corrélation entre les données de XRF laboratoire et de l'appareil portable (FPXRF) pour le fer.....	67
Illustration 44 : Ecart absolu (XRF Laboratoire - FPXRF) après calibration du fer.....	68
Illustration 45 : Position des raies du fer.....	69
Illustration 46 : Evolution des écarts entre la teneur XRF et la teneur FPXRF du cobalt en fonction de la teneur en fer.....	71

Illustration 47 : Corrélation entre les données de XRF laboratoire et de l'appareil portable (FPXRF) du nickel ; en vert la bissectrice et en rouge par les bornes supérieures et inférieures de σ de 0,14.	73
Illustration 48 : Corrélation entre les données de XRF laboratoire et de l'appareil portable (FPXRF) du fer ; en vert la bissectrice et en rouge par les bornes supérieures et inférieures de σ de 0,7.	73
Illustration 49 : Influence du conditionnement des matériaux sur leur teneur en nickel.	75
Illustration 50 : Ecart absolu (XRF laboratoire - FPXRF) après calibration du Nickel.	75
Illustration 51 : Influence du conditionnement des matériaux sur leur teneur en fer.	76
Illustration 52 : Ecart absolu (XRF laboratoire-FPXRF) après calibration du Fer.	76
Illustration 53 : Corrélation des teneurs en Ni entre le XRF laboratoire et le FPXRF. (a) analyse directe sans film et (b) analyse au travers d'un film Kapton®.	80
Illustration 54 : Corrélation des teneurs en Fe entre le XRF laboratoire et le FPXRF. (a) analyse directe sans film et (b) analyse au travers d'un film Kapton®.	80
Illustration 55 : Préparation des échantillons de latérites dans des coupelles fermées recouvertes d'un film Mylar®.	84
Illustration 56 : Préparation des pastilles.	84
Illustration 57 : Spectres IR des échantillons de latérite jaune avec différentes teneurs en eau.	85
Illustration 58 : Comparaison des données réelles d'humidité avec les données calculées par la méthode des moindres carrés (précision de mesure RMSECV = 0,53%) pour les échantillons de latérite jaune.	86
Illustration 59 : Comparaison des teneurs en eau dans une latérite de transition obtenues par deux méthodes.	88
Illustration 60 : Comparaison des mesures sur front (site 2) des teneurs en eau avec les teneurs déterminées au laboratoire (■ : application HUM-LT et Δ : application HUM-LR).	92
Illustration 61 : Comparaison des mesures sur front (site 3) des teneurs en eau avec les teneurs déterminées au laboratoire (■ : application HUM-LT et Δ : application HUM-LR).	93
Illustration 62 : Comparaison des mesures sur sondage des teneurs en eau avec les teneurs déterminées au laboratoire.	94
Illustration 63 : Influence du conditionnement des échantillons sur la détermination de la teneur en eau avec le Phazir™.	95
Illustration 64 : Utilisation d'un humidimètre à broche sur front.	96
Illustration 65 : Comparaison des taux d'humidité obtenus par séchage à l'étuve à 105°C avec les applications développées avec le Phazir et l'humidimètre à broches.	96
Illustration 66 : Relation entre la tension mesurée par l'humidimètre à broches et l'humidité relative calculée.	97
Illustration 67 : Comparaison des taux d'humidité obtenus par séchage à l'étuve à 105°C avec les applications HUM-SAP et HUM-LT développées avec le Phazir™.	98

Illustration 68 : Droites de régression (latérites et saprolites) sur sondage carotté dans le cas du nickel et de la mesure FPXRF à 5 points.....	101
Illustration 69 : Teneurs en Ni (%) obtenues par ICP (Référence) et photographies des différents faciès du profil d'altération	103
Illustration 70 : Comparaison des teneurs en Ni (%) faites par ICP (Référence) et au FPXRF (en bleu 1 mesure par carotte et en rouge 5 mesures par carotte) le long d'un sondage ; C : Cuirasse ; LR : Latérite Rouge ; LJ : Latérite Jaune ; LT : Latérite de Transition et SAP : Saprolite.	104
Illustration 71 : Comparaison des teneurs en Fe (%) faites par ICP (Référence) et au FPXRF (en bleu 1 mesure par carotte et en rouge 5 mesures par carotte) le long d'un sondage ; C : Cuirasse ; LR : Latérite Rouge ; LJ : Latérite Jaune ; LT : Latérite de Transition et SAP : Saprolite	105
Illustration 72 : Photo du sondage destructif.	106
Illustration 73: Comparatif entre les teneurs corrigées et la référence – Nickel.....	107
Illustration 74 : Comparatif entre les teneurs corrigées et la référence – Fer.	107
Illustration 75 : Photographies des blocs retaillés avant et pendant l'analyse au FPXRF.	108
Illustration 76 : Variations de l'écart-type et de la moyenne en fonction du nombre de points de mesure pour les échantillons de latérites rouges – Nickel.	110
Illustration 77 : Variations de l'écart-type et de la moyenne en fonction du nombre de points de mesure pour les échantillons de latérites jaunes – Nickel.	110
Illustration 78 : Variations de l'écart-type et de la moyenne en fonction du nombre de points de mesure pour les échantillons de latérites de transition – Nickel.....	111
Illustration 79 : Variations de l'écart-type et de la moyenne en fonction du nombre de points de mesure pour les échantillons de latérites rouges – Fer.....	111
Illustration 80 : Variations de l'écart-type et de la moyenne en fonction du nombre de points de mesure pour les échantillons de latérites jaunes – Fer.	112
Illustration 81 : Variations de l'écart-type et de la moyenne en fonction du nombre de points de mesure pour les échantillons de latérites de transition – Fer.	112
Illustration 82 : Préparation de la zone d'analyse (a) ; zone aplanie (b) et analyse par FPXRF de la zone (c).	114
Illustration 83 : Comparatif entre les mesures FPXRF sur front et les mesures de référence – cas du nickel.....	115
Illustration 84 : Comparatif des teneurs en Ni après correction par la teneur moyenne en eau.....	116
Illustration 85 : Comparatif des teneurs en Ni après correction par la teneur en eau de chaque échantillon.....	116
Illustration 86 : Comparatif entre les valeurs traitées et les valeurs de référence – cas des latérites rouges.	120
Illustration 87 : Comparatif entre les valeurs traitées et les valeurs de référence – cas des latérites jaunes.....	120
Illustration 88 : Comparatif entre les valeurs traitées et les valeurs de référence – cas des latérites de transition.....	121

Illustration 89 : Comparatif entre les mesures FPXRF sur front et les mesures de référence – cas du fer	122
Illustration 90 : Comparatif après correction par la teneur moyenne en eau – cas du fer.....	123
Illustration 91 : Comparatif après correction par la teneur en eau de chaque échantillon – cas du fer (front).....	123
Illustration 92 : Comparatif après correction par la teneur en eau de chaque échantillon – cas du fer (blocs décimétriques).....	124
Illustration 93 : Teneurs moyennes en Fe - latérites rouges.....	125
Illustration 94 : Teneurs moyennes en Fe - latérites jaunes.....	125
Illustration 95 : Teneurs moyennes en Fe - latérites de transition.....	125
Illustration 96 : Préparation de la zone à analyser.....	130
Illustration 97 : Analyse de zones indurées (photo de gauche source SLN).....	131
Illustration 98 : Nombre de mesure sur une carotte de 1 mètre de même lithologie.....	133
Illustration 99 : Nombre de mesure sur une carotte de 1 mètre de lithologie variable.....	133

Liste des tableaux

Tableau 1 : Variabilité temporelle et spatiale sur 4 pastilles pour Ni et Fe ; m : moyenne spatio-temporelle, σ_t : moyenne des écarts-types et σ_m : écart-type corrigé des moyennes.	41
Tableau 2 : Comparatif entre les 2σ issus des 3 mesures en un même point et de l'instrument (erreur teneur).	42
Tableau 3 : Variations des teneurs en éléments suivant la pression appliquée lors du pastillage (m : moyenne ; σ : Ecart Type (à 68 %) et σ_R : Ecart Type Relatif (σ/m)).....	47
Tableau 4 : Teneurs de référence en Ni et Fe des échantillons de latérites et de saprolite.	58
Tableau 5 : Proportion et teneurs en Ni et Fe de chaque fraction de l'échantillon de saprolite ; la quantité dans la fraction est égale au produit de la teneur par la proportion.....	59
Tableau 6 : Proportion et teneurs en Ni et Fe de chaque fraction de l'échantillon de latérite 1 ; la quantité dans la fraction est égale au produit de la teneur par la proportion.	61
Tableau 7 : Proportion et teneurs en Ni et Fe de chaque fraction de l'échantillon de latérite 2 ; la quantité dans la fraction est égale au produit de la teneur par la proportion.	62
Tableau 8 : % d'échantillons par classe d'écart – Nickel.	66
Tableau 9 : Calibrations en fonction des teneurs en Ni < ou > à 3 %.	66
Tableau 10 : % d'échantillons par classe d'écart – Fer.....	68
Tableau 11 : Coefficients des droites de régression des principaux éléments pour les saprolites.	69
Tableau 12 : Ensemble des paramètres statistiques élémentaires des principaux éléments (R^2 : coefficient de détermination, σ : écart-type de prévision et CV : coefficient de variation ou écart-type divisé par la moyenne de la série).....	70
Tableau 13 : Teneurs mesurées au FPXRF calibrées par les coefficients du Tableau 11 comparées aux données de XRF laboratoire.	72
Tableau 14 : % d'échantillons par classe d'écart - Nickel.	75
Tableau 15 : % d'échantillons par classe d'écart - Fer.....	77
Tableau 16 : Droites de régression des principaux éléments en fonction du conditionnement pour les latérites.	77
Tableau 17 : Ensemble des paramètres de statistiques élémentaires des principaux éléments (R^2 : coefficient de détermination, σ : écart-type de prévision et CV : coefficient de variation ou écart-type divisé par la moyenne de la série).....	78
Tableau 18 : Variation des droites de calibration en fonction des éléments, du conditionnement et des appareils analytiques.	79
Tableau 19 : Facteurs de calibration du nickel et du fer.....	81
Tableau 20 : Incertitudes des mesures dans les échantillons préparés de saprolite et latérite.	82
Tableau 21 : Présentation des teneurs en nickel et fer avec les incertitudes.	82

Tableau 22 : Comparaison des taux d'humidité (% d'eau) dans différents matériaux déterminés par deux méthodes (Phazir 2 applications et perte en poids à l'étuve).	89
Tableau 23 : Détermination des concentrations en Ni après correction du taux d'humidité déterminé par séchage à l'étuve et avec le Phazir™.	99
Tableau 24 : Paramètres des mesures FPXRF faites sur le sondage.	100
Tableau 25 : Facteurs de calibration du sondage.....	101
Tableau 26 : Moyenne des écarts relatifs (%) par zone. Pour le nickel, les analyses ICP des points 1 et 2 de la figure 66 ont été inversées.	102
Tableau 27 : Comparatif entre les différentes méthodes de compensation.	119
Tableau 28 : Comparatif entre les différentes méthodes de compensation.	124
Tableau 29 : Comparaison des analyses sur fragment plus ou moins concassé.....	131

Liste des annexes

Annexe 1 Liste des éléments selon le filtre utilisé sur le FPXRF	141
Annexe 2 Tableau de conversion des oxydes.....	145
Annexe 3 Table de conversion de la teneur brute en nickel en fonction de la teneur en humidité	149
Annexe 4 Table de conversion de la teneur brute en fer en fonction de la teneur en humidité	153
Annexe 5 Droite de corrélation entre les teneurs XRF laboratoire et les teneurs FPXRF des éléments Co, Mn, Cr, Ca, Al, Si et Mg.....	157
Annexe 6 Inférences entre les raies du Fer et du Cobalt et analyse du Cobalt dans une quarantaine de latérites	163
Annexe 7 Teneurs moyennes et dispersions sur les blocs de latérites	167
Annexe 8 Régressions linéaires simples et multiples avec Excel™	173
Annexe 9 Résultats graphiques des différentes méthodes testées sur le nickel	181
Annexe 10 Résultats graphiques des différentes méthodes testées sur le fer	187

1. Introduction

1.1. CONTEXTE ET POSITIONNEMENT DU PROJET

L'analyse rapide des métaux et autres éléments dans les matrices solides (sol, minéral, déchet...) est un enjeu important pour le milieu industriel en général. Pour les sociétés minières, à tous les stades (prospection, sondages destructifs ou carottés, exploitation ou stockage), le coût et les délais des analyses de métaux par voie humide (Spectrométrie d'Absorption Atomique, Spectrométrie ICP-AES ou MS...) sont généralement les facteurs limitant d'un échantillonnage destiné à évaluer les teneurs en métaux de minerais. La mise au point de méthodes analytiques de terrain non destructives, moins coûteuses et néanmoins fidèles (répétabilité, reproductibilité), permettrait d'augmenter la fréquence d'échantillonnage (représentativité) et faciliterait la prise de décision au fur et à mesure de l'acquisition des données.

La fluorescence X portable (FPXRF : Field Portable X Ray Fluorescence) a pour avantage, par rapport aux autres méthodes d'analyses chimiques, de permettre l'analyse d'éléments en concentration pouvant aller de quelques dizaines de mg kg^{-1} à plusieurs pourcents, sur des échantillons bruts, que ce soit sur le terrain ou au laboratoire et cela dans un délai très court, autorisant ainsi un diagnostic rapide, sans délais. Ainsi, cette méthode permet d'identifier et de quantifier des éléments chimiques à un coût et dans des délais acceptables et de délimiter des zones plus ou moins concentrées en ces éléments ; mais en raison des fluctuations des mesures dues à l'état des matrices, à la granulométrie, à l'hétérogénéité des matériaux et au taux d'humidité, elle n'a pas vocation à remplacer les techniques habituelles d'analyses chimiques avec leur précision et leurs normes. Par contre, la connaissance des différents paramètres pouvant influencer sur la mesure et leur prise en compte permet une amélioration de la quantification de certains éléments chimiques.

Les publications scientifiques sur l'utilisation de cette technique récente n'apportent pas ou peu d'éléments décisionnels et les rapports techniques sur l'application de cette technique en milieu minier sont encore insuffisants. Le cas particulier des minerais de nickel (Ni) et cobalt (Co) oxydés n'est pas documenté.

Suite à ce constat, le projet « Mesures *in situ* des teneurs » a été initié en réponse à un appel d'offre CNRT Nickel et Technologie. Ce projet, d'une durée de 12 mois, a fait l'objet d'une convention scientifique de financement entre le CNRT et le BRGM signé le 18 décembre 2009 et d'une convention de collaboration scientifique et de reversement de fonds entre le BRGM et le laboratoire PPME (Pôle Pluridisciplinaire de la Matière et de l'Environnement) de l'Université de la Nouvelle-Calédonie, le 15 mars 2010.

Les objectifs du projet sont :

- 1) Un état de l'art ou un recueil des données, des problèmes et des besoins des sociétés minières. Dans cette phase ont été identifiés les problèmes communs

rencontrés et les problèmes plus particuliers à chaque type de gisements (gisement latéritiques, gisements saprolitiques, problème du cobalt, etc).

- 2) En fonction de la phase précédente, des expérimentations en laboratoire et *in situ* (sondages et front) ont été menées sur des échantillons provenant de différents sites pour essayer de répondre aux problèmes identifiés.

En Nouvelle-Calédonie, les sociétés minières utilisent depuis quelques années ce type de matériel mais peinent à obtenir des résultats fiables. Le calibrage des mesures relève plus d'une approche empirique que d'une vraie démarche scientifique. La principale avancée consiste à faire des corrections a posteriori en fonction du taux d'humidité du matériau. Actuellement, ces appareils sont surtout utilisés sur les matériaux latéritiques, les matériaux saprolitiques présentant par nature une variabilité trop grande. Ces équipements sont utilisés avec profit au niveau de la prospection qui se contente d'indications relatives peu précises et où ils permettent d'orienter la prise d'un échantillon représentatif. Sur sondages carottés ou destructifs et sur front d'exploitation, des difficultés apparaissent au niveau de la précision des mesures et de leur reproductibilité. Enfin sur stock de minerai où de véritables échantillons, au sens industriel, sont nécessaires, ces appareils ne peuvent pas remplacer les méthodes d'analyses classiques. C'est donc sur le terrain jusqu'à l'atelier de sondage, puis de loggage, que des progrès peuvent être envisagés. La nécessité d'améliorer le protocole analytique en s'appuyant sur de véritables bases scientifiques a été exprimée par le collège des industriels du CNRT. Cette recherche ne doit cependant pas aboutir à des solutions trop lourdes à mettre en œuvre sur le terrain faisant perdre tout avantage logistique à la technique.

1.2. LA GEOLOGIE DE LA NOUVELLE CALEDONIE

1.2.1. Les formations ultrabasiques

Parmi les différentes formations géologiques affleurantes en Nouvelle-Calédonie, seules celles impliquées dans la formation des gisements de nickel et cobalt seront évoquées.

C'est à l'Eocène supérieur qu'est attribuée l'obduction de la nappe des péridotites sur les formations sédimentaires et l'unité basaltique de Poya (Paris *et al.*, 1979). Couvrant à l'origine une grande partie de la Grande-Terre, la nappe a été progressivement décapée par une succession d'épisodes d'altération chimique et mécanique. Actuellement, les vestiges de cette nappe couvrent environ un tiers de la Grande-Terre et sont représentés par :

- le massif ultrabasique du sud et son prolongement sur la côte Est de la Nouvelle-Calédonie (mines de Goro, Tontouta, Camp des Sapins, Thio, Nakéty, Boa Kaine, Kouaoua, Poro, Monéo) ;

- un chapelet de klippes en bordure de la côte Ouest (Kopéto-Boulinda, Koniambo, Ouazangou-Taom, Tiébaghi, Poum, île de Bélep, etc...).

1.2.2. Altération des péridotites

Sans entrer dans le détail complexe de la formation des gisements de nickel, il est bon de rappeler les principales caractéristiques physiques, minéralogiques et chimiques des roches qui les constituent et donc, des différents types de minerais dont il faudra mesurer la teneur.

Les péridotites, roches du manteau terrestre qui affleurent rarement à la surface de la terre, sont constituées essentiellement par des silicates riches en éléments métalliques dont le fer, le magnésium, le manganèse, le chrome, le nickel et le cobalt. L'altération des péridotites en milieu tropical chaud et humide est un processus dit "supergène" qui provoque l'hydrolyse des composants de la roche et sa dissolution. Certains éléments sont lessivés (Si, Mg), alors que d'autres demeurent en place (Fe, Cr, Ni, Co, Mn). L'accumulation des résidus oxydés (oxy-hydroxydes) sous forme amorphe (limonite) ou cristallisée (goethite), conduit à la formation d'un manteau latéritique différencié verticalement. Sous l'action d'un climat tropical humide, les péridotites se sont progressivement altérées par hydrolyse des silicates ferromagnésiens conduisant à un profil d'altération type (Trescases, 1975) composé, du sommet vers la base (Illustration 1) :

- la roche saine péridotitique fracturée, fractures dans lesquelles s'insinue l'altération per descensum,
- les saprolites, matériau hétérogène de blocs rocheux altérés de manière centripète et de latérite terreuse,
- les latérites jaunes, terres homogènes, plastiques, dans lesquelles la texture du protolithe est souvent encore reconnaissable bien que déformée,
- les latérites rouges qui, par rapport aux précédentes, s'enrichissent en nodules ferrugineux ("grenaille"),
- la cuirasse, roche massive qui coiffe l'ensemble et est formée par la soudure des nodules ferrugineux précédents.

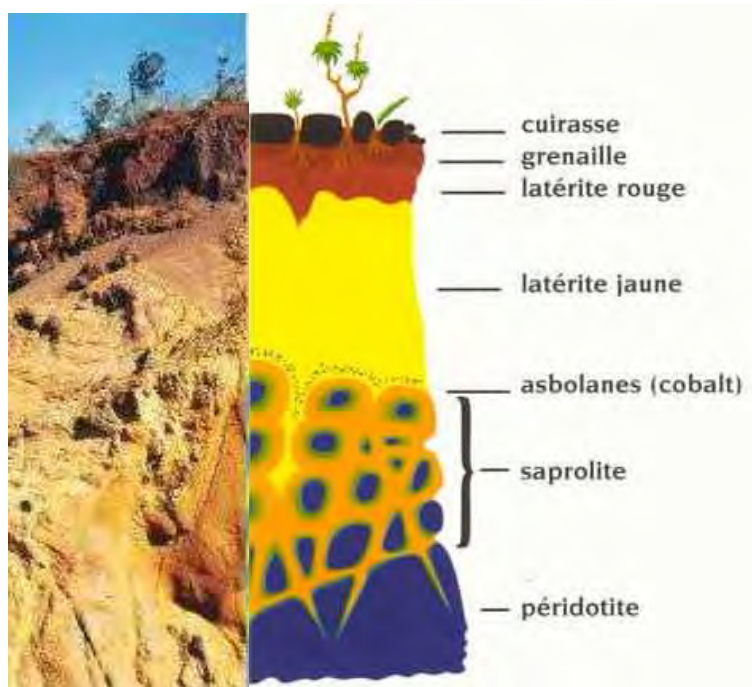


Illustration 1 : Schéma de la distribution et de la terminologie des différents horizons d'altération (source : d'après B. Pelletier - SLN).

Cette succession de base présente de nombreuses variations et lacunes. Alors que dans la roche mère, nickel et cobalt sont en faibles concentrations (respectivement 0,3 % et 0,01 %), ces mêmes éléments sont concentrés dans les saprolites et les latérites avec des teneurs de l'ordre du pourcent.

Dans les saprolites, la répartition du nickel est très variable, à l'image de l'hétérogénéité physique du matériau. Les corps minéralisés de tailles économiques y sont exploités actuellement à une teneur moyenne supérieure à 2 % de Ni + Co. Le nickel se substitue à d'autres éléments dans les silicates résiduels (minerais silicatés). Lorsqu'il y a excès de nickel par rapport aux possibilités de fixation des minéraux, il y a formation de garniélite, mélange de serpentine, de smectite et de talc, nickélicifères (minerais garniéritique).

Dans les latérites, la teneur est moins fluctuante mais globalement plus faible, inférieure à 2 % de Ni + Co, car ces niveaux presque entièrement dépourvus de magnésie et de silice, essentiellement constituées d'oxy-hydroxydes de fer partiellement cristallisés en goethite fine, ont une capacité de rétention du nickel plus faible. Le cobalt est souvent concentré à la base des latérites jaunes sous forme de concrétions d'asbolane, oxyde complexe de manganèse.

1.3. INDUSTRIE MINIERE ET METALLURGIQUE EN NOUVELLE-CALEDONIE

Les minerais de nickel actuellement exploités en Nouvelle-Calédonie sont de deux types :

- Les minerais saprolitiques ou garniéritiques silicatés dits de fortes teneurs (> 2 %).
- Les minerais latéritiques de plus faibles teneurs (< 2 %).

Bien que les deux types puissent coexister sur une même zone minière, les techniques d'exploitation et les procédés industriels dont ils font l'objet sont distincts.

La Société le Nickel (SLN) exploite sur cinq centres des minerais essentiellement saprolitiques. Le minerai enfourné dans son usine pyrométallurgique de Doniambo titre 2,8% de Ni. La société Koniambo Nickel SAS (KNS) exploitera du minerai saprolitique et latéritique par traitement pyrométallurgique. La société Valé, dans le Sud, traite essentiellement du minerai latéritique par un procédé hydrométallurgique. Les autres "petits mineurs" sont partagés entre l'exploitation classique et l'exportation des saprolites et des latérites (illustration 2).

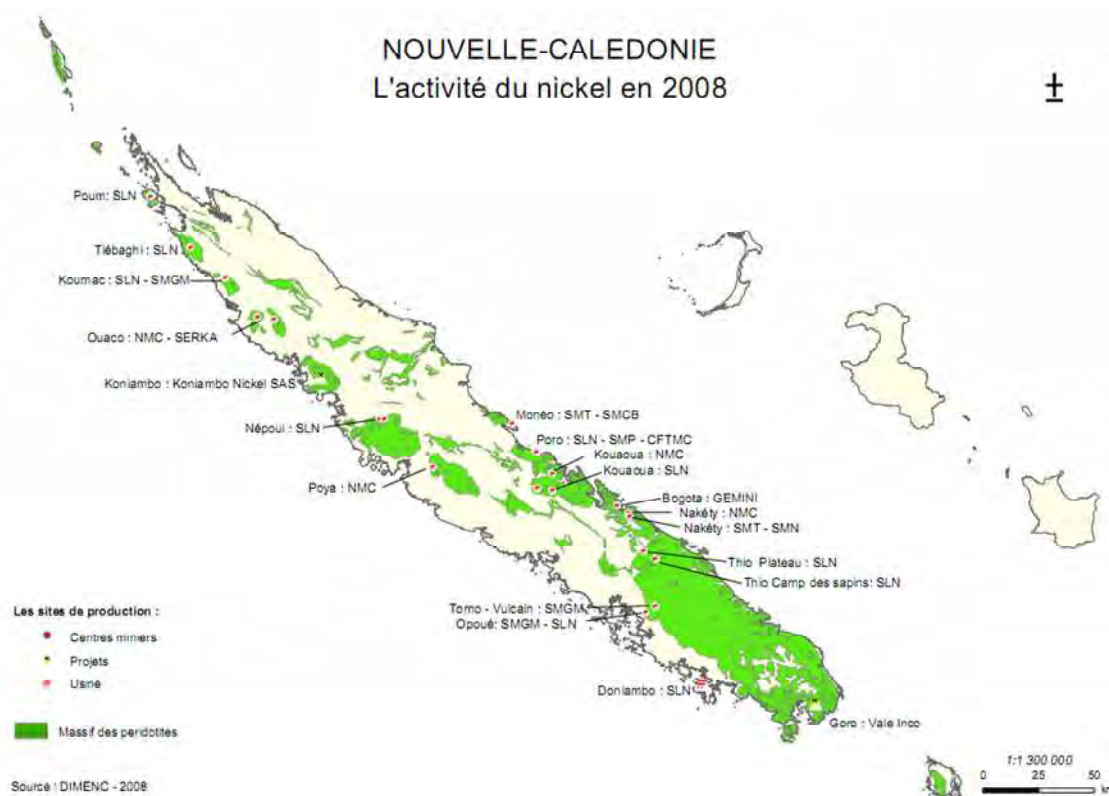


Illustration 2 : Carte des principaux sites de production (source : DIMENC 2008).

1.4. COMPARAISONS DES DIFFERENTES SITUATIONS ET ATTENTES DES MINEURS

La SLN utilise le FPXRF (XL3t GOLDD) au sein de ses différents services géologiques (exploration de surface, sondage, pilotage du front, etc) depuis plusieurs années. Dans le cadre du CNRT, la SLN tient donc une place à part puisqu'elle a déjà procédé à de nombreux tests et possède une riche expérience de l'outil et de ses capacités.

Le groupe Ballande, qui possède la Société des Mines du Cap Bocage (SMCB), la SMT (Société des mines de la Tontouta) et la SMN (Société minière de Nakéty), est équipé d'un FPXRF (modèle XLT700) depuis quelques années pour le tri de ses matériaux avant exportation vers l'Australie et le Japon.

La société KNS a démarré ses premiers tests avec le modèle XL3t GOLDD au premier trimestre 2010 et la société Vale-Inco n'est pas équipée d'un tel matériel à l'heure actuelle.

On voit d'ores et déjà apparaître deux situations bien distinctes. Il s'agira pour la SLN d'affiner les procédures et d'apporter des solutions techniques aux verrous identifiés lors de leurs essais (humidité, détection du cobalt). KNS, Vale-Inco et le groupe Ballande sont plus dans l'expectative. Notre mission sera de leur apporter une visibilité sur les capacités et les limites du FPXRF modèle XL3t GOLDD vis-à-vis de leurs propres contraintes afin qu'ils puissent décider de l'opportunité ou non d'acquérir un tel matériel ou de modifier et développer leurs propres procédures.

2. Présentation des appareils analytiques

2.1. LE SPECTROMETRE DE FLUORESCENCE X

2.1.1. Principes physiques de la fluorescence X

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non-destructive de l'échantillon. Un faisceau de rayons X traversant la matière est soumis à trois processus : l'absorption, la dispersion et la fluorescence. La fluorescence X est une émission secondaire de rayons X, caractéristique des éléments atomiques qui composent l'échantillon.

La technique d'analyse, en laboratoire ou portable, comprend deux parties :

- une source d'excitation qui provoque l'émission d'un spectre de rayons X caractéristique de la composition de l'objet ;
- un détecteur et un analyseur de rayonnement qui identifient les raies composant le spectre.

L'excitation d'une raie caractérisée par des photons d'énergie donnée ne peut être provoquée qu'en bombardant l'échantillon avec des photons d'énergies supérieures.

L'émission d'un spectre de rayons X peut être obtenue de trois manières :

- par un flux d'électrons : les électrons accélérés par la haute-tension provoquent une émission primaire de l'échantillon ;
- par une source radioactive : les rayonnements de la source provoquent l'émission du rayonnement secondaire dit de fluorescence X. Le choix des sources s'effectue en fonction de l'énergie des photons émis et de la demi-période du radioélément (^{109}Cd , ^{241}Am ou ^{55}Fe) ;
- par un tube de rayons X : par application d'une haute tension sur un filament, des électrons générés entrent en collision avec une cible (anode). Ce phénomène induit la génération d'un faisceau de rayons X primaire. L'avantage de ce procédé est que la tension et l'intensité du faisceau primaire peuvent être contrôlées via la haute tension.

Dans les modèles utilisés, l'émission d'un spectre de rayons X s'effectue par un tube de rayons X. Le spectre d'émission de fluorescence X (nombre de photons en fonction du nombre d'ondes) est composé de séries de raies caractéristiques des éléments excités. La loi de Moseley relie le nombre d'ondes au numéro atomique de l'élément excité et l'intensité des raies est fonction du nombre de photons émis.

Le logiciel de calcul intégré à l'appareil permet d'obtenir rapidement la composition en éléments traces des échantillons analysés. Ce logiciel tient compte des interférences

entre les différents éléments chimiques pour le calcul des teneurs mais il ne permet pas toujours de toutes les compenser et les teneurs de certains de ces éléments sont sous- ou sur- estimées par rapport aux teneurs réelles. Les interférences et biais rencontrés en spectrométrie de fluorescence X sont connus depuis longtemps (Jenkins et De Vries, 1968 ; Bertin, 1971 ; Jenkins, 1976 ; Lachance et Claisse, 1995), les principaux sont dus :

- aux effets physiques de la matrice (taille des particules, homogénéité, effet de surface) ;
- à l'humidité et porosité de l'échantillon ;
- aux effets chimiques de la matrice (diminution ou augmentation de l'intensité d'une raie d'un élément causée par la présence d'un autre élément) ;
- aux interférences entre les raies (interférence $K\alpha/K\beta$) ;
- aux interférences entre les raies K/L, K/M et L/M.

2.1.2. Présentation de l'appareil portable de fluorescence X

La technique dérive étroitement de la fluorescence X de laboratoire (XRF) dont elle est issue par miniaturisation des appareils depuis 1995. Deux catégories d'appareils ont été développées :

- des FPXRF spécialisés dans la détection du plomb dans l'habitat ;
- des FPXRF capables d'analyser différents métaux et métalloïdes dans différents types de matrice.

Il existe plusieurs appareils portables de fluorescence X (FPXRF) dont les gammes des :

- DELTA d'Innov-X (Olympus) ;
- X-MET (Metorex Inc.), ou ;
- XL Spectrum Analyzer (Thermo Fisher).

C'est cette dernière gamme de produits qui est actuellement utilisée par les sociétés minières du territoire (illustration 3). La plupart de ces appareils ont été testés par l'US-EPA (Environmental Protection Agency) dans le cadre du programme de vérification (Environmental Technology Verification Program) pour la formalisation d'une méthode d'analyse normalisée (EPA, 6200).



Illustration 3 : Modèle XL3t (gauche) et modèle XLT700 (droite).

Le modèle de FPXRF utilisé pour l'ensemble des analyses du projet est le XL3t 900SHe. Cet appareil permet l'analyse d'une quarantaine d'éléments allant du magnésium (Mg) à l'uranium (U). L'analyse des éléments légers, et du Mg en particulier, est rendue possible grâce à un système de purge à l'hélium (He).

La technologie GOLDD (Geometrically Optimized Large Drift Detector) repose sur un détecteur exclusif Large Drift Detector (LDD) qui est jusqu'à 10 fois plus rapide qu'un détecteur SI-PIN (installé sur les modèles XLT700). Le rapport signal/bruit est multiplié par 2 et le taux de comptage est multiplié par 10 par rapport à un détecteur Si-PIN classique.

Le diamètre de la fenêtre de mesure du XL3t 900SHe est de 8 mm alors que la taille de la fenêtre du XLT est de 8 x 20 mm.

L'appareil est équipé de 4 filtres (annexe 1) permettant d'analyser soit tous les éléments soit certains éléments. Un temps de mesure spécifique pour chaque filtre peut être sélectionné. Le temps total d'analyse peut ainsi varier de plusieurs dizaines de secondes à plusieurs minutes.

Il existe plusieurs modes analytiques pré-calibrés en usine. Le mode utilisé pour l'ensemble des travaux menés dans le cadre de cette étude est le mode « industriel Cu/Zn » ou « mining » (suivant la configuration de l'appareil) permettant l'analyse des métaux dans des matrices lourdes (éléments > fer).

Le poids de l'appareil (~1,4 kg) et son autonomie (deux batteries de 6 h chacune) permettent d'intervenir facilement sur le terrain et de stocker environ 10 000 mesures.

Les données sont transférables sur un PC via un câble USB en format ndt (Niton Data Transfert : logiciel de l'appareil) et en format Excel™.

2.1.3. Intérêts et limitations des FPXRF

La rapidité et la facilité d'obtention des analyses chimiques multi élémentaires par fluorescence X portable ne doit pas laisser penser que l'ensemble des résultats est exploitable en l'état. La fluorescence X portable permet d'obtenir des mesures rapidement, de diminuer le coût analytique et d'améliorer la représentativité sur l'ensemble du terrain mais elle augmente l'incertitude au niveau du point de mesure (mesure directe sur l'échantillon sans préparation ou préparation simplifiée de l'échantillon et donc une moins bonne justesse de la mesure).

Les FPXRF sont facilement transportables (poids de moins de 1,4 kg) et il y a peu de réglages à faire ; leur utilisation étant très simple, il est donc très facile par défaut d'expérience de valider des mesures erronées, liées à des défauts de préparation d'échantillon, de taux d'humidité, d'effets de matrice ou bien encore d'interférences entre éléments.

Il est nécessaire avant d'utiliser ce type d'appareil de connaître les limites de la méthode. Pour cela il est important de connaître les limites analytiques :

- la variabilité de la mesure,
- la justesse de la mesure,
- la limite de détection pour chaque élément,
- le domaine de linéarité,
- les interférences (entre éléments, les effets de matrice, ...).

A cause du faible pouvoir de pénétration des rayons X (quelques millimètres), seule les premières couches des particules sont en général analysées. Il est donc primordial que l'ensemble de ces couches soient aussi homogène et représentatif que possible. De plus, la taille de la fenêtre du FPXRF étant de 8 mm, la zone analysée est restreinte.

Si on opte pour la solution de confection de pastilles compressées, on doit considérer tous les effets possibles d'hétérogénéité et les limitations de la précision et de la fiabilité.

Les effets ayant une influence négative sur la fiabilité et la précision sont décrits ci-dessous.

a) Effet de grain ou de particule

Sur des gros grains, les rayons X donnent des informations sur la composition spécifique des éléments contenus dans ce grain, tandis que sur de petites particules les informations reçues seront représentatives de la composition générale.

b) Rugosité et état de la surface

Lorsque des grains sont volumineux, les rayons X émis sont partiellement réabsorbés, pouvant dans certains cas être complètement absorbés : effet opacifiant.

La sensibilité du spectromètre varie en fonction de la distance entre le tube à rayons X et l'échantillon. La planéité de la préparation devra être donc aussi parfaite que possible. L'effet est plus important sur les éléments légers jusqu'au potassium (K).

c) Distribution granulométrique

L'intensité des rayons X émis varie de façon significative en fonction de la distribution granulométrique. Malgré tout le soin apporté au broyage, on ne peut éviter ce phénomène.

Il est extrêmement difficile, pour ne pas dire impossible, d'obtenir des standards broyés ayant la même composition granulométrique que celle de l'échantillon à analyser. Généralement, les standards utilisés proviennent du National Institute of Standards and Technology (NIST). Leur mode de préparation des standards indique que le temps de broyage doit permettre d'obtenir un échantillon dont au moins 95 % de la masse doit passer à travers un tamis de 200 mesh soit 74 μm .

d) L'effet de matrice

En fluorescence X, l'intensité d'une raie n'est pas proportionnelle à la concentration de l'élément : les autres atomes constituant l'échantillon modifient le signal, c'est ce que l'on appelle les « effets de matrice ». Certains effets de matrices sont physiques, c'est-à-dire qu'ils ne mettent en jeu que la composition élémentaire de l'échantillon. Dans le cas de la XRF, ils mettent en jeu deux phénomènes : l'absorption et la fluorescence secondaire.

Le niveau de signal dépend en effet de l'absorption des rayons X par l'échantillon avant qu'ils n'atteignent l'atome cible. On parle d'absorption primaire. L'absorption secondaire joue sur le rayonnement résultant de la fluorescence X entre l'atome cible et la surface de l'échantillon. La fluorescence secondaire, ou surexcitation, désigne l'excitation d'un atome voisin par les rayons X secondaires. Les atomes de l'échantillon reçoivent donc des rayons X venant du tube et des rayons X venant d'autres atomes.

L'absorption des rayons X par un matériau donné dépend à la fois de la longueur d'onde considérée et des constituants du matériau. En gros, plus le numéro atomique de l'élément est élevé, plus grande sera l'absorption (Golstein, 1992). Pour fixer les ordres de grandeur, un photon de 183 eV, qui correspond à la raie $K\alpha$ du Bore, a une profondeur de pénétration de 50 nm dans le silicium, alors qu'un photon de 8048 eV, qui correspond à la raie $K\alpha$ du cuivre, a une profondeur de pénétration de 4 μm dans le silicium, de 3 μm dans le fer et 240 nm dans l'or (Golstein, 1992).

Les effets de matrices physiques peuvent être quantifiés assez convenablement, car les différents phénomènes physiques sont bien établis et bien documentés. Il existe aussi des effets de matrices chimiques qui sont produits par l'émission de photons de basse énergie générés par des transitions sur des couches électroniques périphériques dont les niveaux d'énergie dépendent des liaisons chimiques. Ces effets chimiques se traduisent par un certain élargissement des pics et par un léger déplacement de ceux-ci.

e) Orientations préférentielles

Lorsqu'une poudre est comprimée, les particules non sphériques, par exemple à bords plats et allongés, ont tendance à se disposer parallèlement à la surface. Cela se traduit par des irrégularités de composition vue par le spectromètre.

f) Ségrégation

Ce phénomène est difficilement évitable durant les différentes techniques d'homogénéisation de l'échantillon. On peut cependant minimiser cet effet en ajoutant des liants : mais il faut bien contrôler que cet ajout n'amène pas d'hétérogénéités supplémentaires (mauvais mélange...), ce qui n'est pas toujours respecté strictement.

2.2. LE SPECTROMETRIE PROCHE INFRAROUGE

2.2.1. Principe physique de l'infrarouge et modes de vibration des molécules d'eau

Le spectre électromagnétique de la lumière est généralement divisé en domaines du plus énergétique vers le moins énergétique : les rayons γ , les rayons X, l'ultraviolet, le visible, l'infrarouge (IR), les micro-ondes et les ondes hertziennes (illustration 4). Le domaine IR est subdivisé en trois domaines selon la longueur d'onde : le proche IR (PIR) compris entre 750 et 2500 nm, le moyen IR compris entre 2500 et 25000 nm et l'IR lointain au-delà de 25000 nm (illustration 4).

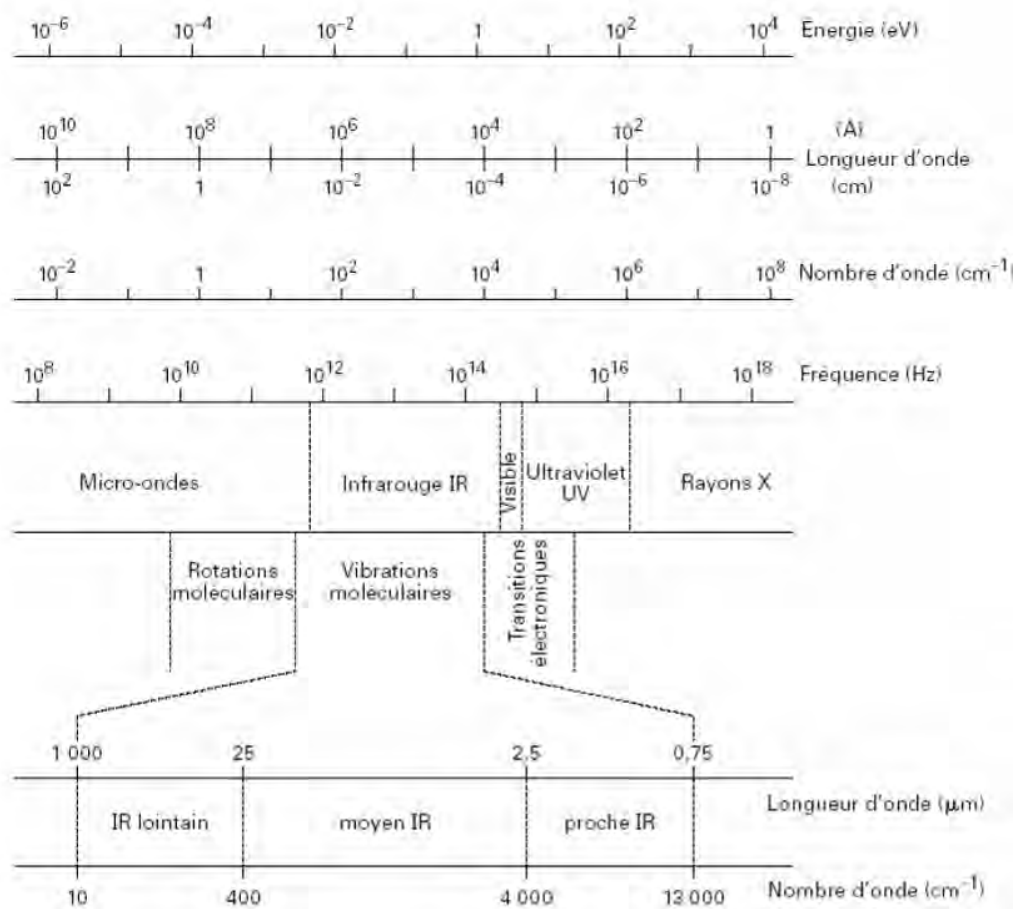


Illustration 4 : Domaines spectraux du rayonnement électromagnétique de la lumière (d'après Dalibart et Servant, 2000).

Les raies d'émission sont produites par des transitions mettant en jeu des énergies de vibration et de rotation. Les atomes d'une molécule ne restent pas en position fixe les uns par rapport aux autres, ils vibrent autour d'une position moyenne. Dans l'étude des spectres IR, seuls les mouvements vibratoires sont considérés. Une molécule polyatomique contenant N atomes aura $3N-6$ degrés de liberté de vibration ($3N-5$ pour les molécules linéaires). Ce nombre de degrés de liberté donne le nombre de fréquences de vibrations fondamentales. Dans le cas de la molécule d'eau H_2O où les trois atomes sont disposés en triangle, il existe trois modes de vibration distincts et trois fréquences fondamentales de vibration ν_1 , ν_2 et ν_3 (illustration 5).

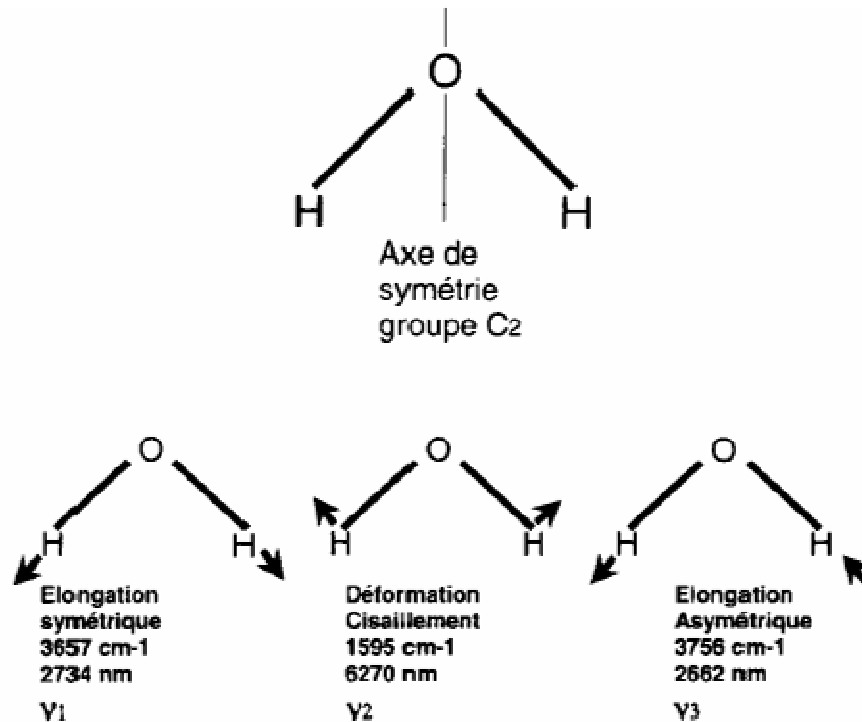


Illustration 5 : Modes et fréquences fondamentaux de vibration de la molécule d'eau.

En mécanique classique et en première approximation, la molécule peut être considérée comme une superposition de $3N-6$ mouvements harmoniques simples. Mais en plus des harmoniques, des raies de combinaisons peuvent être observées lorsque plusieurs vibrations interagissent pour donner des raies dont la fréquence est la somme ou la différence de fréquences. Les raies seront plus faibles que les fondamentales et les combinaisons tertiaires seront plus faibles que les secondaires. En pratique, seules les combinaisons de deux termes ont une intensité suffisante pour être observées. Comme par exemple :

- $\lambda = 760 \text{ nm}$ correspond à la 3ème harmonique des bandes d'élongations $3\nu_3$,
- $\lambda = 960 \text{ nm}$ correspond à la combinaison $(2\nu_1 + \nu_2)$,
- $\lambda = 1150 \text{ nm}$ correspond à la combinaison $(\nu_1 + \nu_2 + \nu_3)$,
- $\lambda = 1440 \text{ nm}$ correspond à la combinaison $(\nu_1 + \nu_3)$,
- $\lambda = 1930 \text{ nm}$ correspond à la combinaison $(\nu_2 + \nu_3)$.

En effet, en pratique, la raie à 1150 nm ne s'observe pas. C'est la raie à 1930 nm qui est utilisée dans le cas de cette étude puisqu'elle se trouve dans le domaine utilisé par le Phazir™ 1624 (1600 à 2400 nm).

2.2.2. Présentation de l'appareil portable Phazir™

Le Phazir™ est un appareil portable (Illustration 6) permettant de faire des analyses non destructives des échantillons en 1 à 2 secondes, d'un poids de 1,7 kg et de dimension 254 * 292 * 152 mm. Le diamètre de la fenêtre de mesure est de 1 cm, soit un peu plus grande que la taille de la fenêtre du FPXRF. Il est nécessaire de refaire une calibration chaque fois qu'on change le mode d'acquisition. La pastille de calibration est fixée sous la tête de l'appareil (Illustration 6). Les résultats (spectre ou % d'humidité) s'affichent sur un écran LCD en couleur. Il est possible de stocker plus de 300 000 données qui peuvent être transférées par USB sur un PC. L'appareil est livré avec deux batteries rechargeables Lithium Ion qui tiennent 5 à 8 h suivant l'utilisation.



Illustration 6 : Présentation du Phazir™ 1624 (profil, fenêtre et pastille de calibration en dessous).

A noter que le nouveau modèle microPhazir™ est plus léger (1,4 kg) et complètement étanche aux poussières et aux projections d'eau (illustration 7). De plus, la calibration est automatique et il n'y a plus besoin de présenter la pastille de calibration devant le faisceau chaque fois qu'on change d'application, ce qui le rend plus apte aux mesures de terrain.



Illustration 7 : Présentation du modèle microPhazir™.

2.2.3. Avantages et inconvénients

Ce paragraphe est développé dans la partie résultats de terrain après comparaison avec les résultats obtenus avec l'appareil actuellement utilisé par les mineurs : l'humidimètre à broches (§ 4.1.4).

2.3. METROLOGIE ET OUTILS STATISTIQUES

Une mesure a généralement pour but de permettre une prise de décision. Dans le cas du FPXRF, la décision se fait au niveau de la valorisation ou non d'un minerai. Si la mesure est erronée, la prise de décision risque de l'être également. Au-delà de sa mise en œuvre, connaître les capacités et limites d'un instrument ainsi que les incertitudes sur la mesure permet d'optimiser la prise de décision.

La métrologie peut se définir comme étant la science de la mesure associée à l'évaluation de son incertitude. Les principales caractéristiques des instruments de mesure sont définies dans le cadre d'un vocabulaire international dont quelques définitions, les principales, seront présentées dans ce paragraphe.

2.3.1. Moyenne et dispersion

Le FPXRF permet de mesurer les teneurs (Ni, Fe, Co etc.) d'un échantillon. En mode « Industriel Cu/Zn », le FPXRF affiche les teneurs moyennes en % des éléments qu'il détecte au sein de l'échantillon analysé. Il associe à chaque teneur une valeur notée 2σ qui diminue lorsque la durée de mesure augmente jusqu'à atteindre un seuil. Cette valeur 2σ correspond à la dispersion des mesures autour de la valeur moyenne (Moy).

Si l'on pouvait afficher toutes les valeurs mesurées par le FPXRF au cours d'une même mesure, un diagramme en forme de cloche (courbe de Gauss) tel que celui présent sur l'illustration 8 serait obtenu.

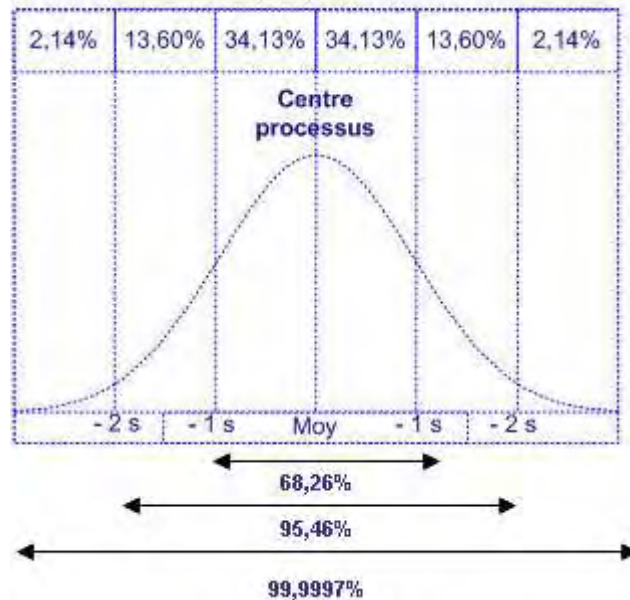


Illustration 8 : Distribution normale (courbe de Gauss).

Sur ce modèle de courbe, une dispersion de σ signifie que 68,26 % des données sont comprise dans l'intervalle $[\text{Moy} - \sigma ; \text{Moy} + \sigma]$. Avec une dispersion de 2σ , le niveau de confiance atteint est de 95,46 %. Cela signifie que plus le terme σ est petit, plus la courbe est resserrée autour de la moyenne. Autrement dit, la mesure devient de plus en plus précise. Au cours d'une mesure, la moyenne et le σ (ou 2σ) vont évoluer jusqu'à se stabiliser. Ce comportement est dû au temps de convergence des algorithmes de traitement.

Dans l'hypothèse où la loi de distribution est Gaussienne, le résultat de la mesure S pourra donc s'écrire de la façon suivante :

- $S = \text{Moy} \pm \sigma$ avec un niveau de confiance de 68 %
- $S = \text{Moy} \pm 2\sigma$ avec un niveau de confiance de 95 %

En pratique, la dispersion σ se calcule de la manière suivante équation [1] :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad [1]$$

où N est le nombre de mesure, x_i est le résultat de la $i^{\text{ème}}$ mesure et \bar{x} est la moyenne des N mesures.

2.3.2. Fidélité, justesse et précision

La fidélité d'un instrument peut être testée en effectuant plusieurs mesures d'affilée sans modifier la configuration. Entre chaque mesure, l'appareil peut ou non être éteint selon les erreurs que l'on cherche à caractériser (dérive au cours d'une journée ou après une calibration au redémarrage du FPXRF etc.). Si toutes les valeurs des différentes mesures sont proches, l'appareil est dit fidèle. Les erreurs aléatoires sont faibles. La fidélité est donc la capacité d'un instrument à reproduire un même résultat dans les mêmes conditions. La proximité peut se mesurer en calculant la dispersion σ entre les différentes mesures, et non plus au cours d'une même mesure.

La justesse (ou exactitude) d'un instrument reflète sa capacité à produire des résultats exempts d'erreurs systématiques. Dans ce cas, la valeur moyenne des mesures sera proche de la valeur « vraie » ou en tout cas incluse dans le périmètre d'incertitude (zone d'acceptabilité en orange sur l'illustration 10).

Les erreurs aléatoires sont une caractéristique intrinsèque de l'instrument. Les erreurs systématiques peuvent être compensées par calibration.

Un instrument de mesure peut être fidèle sans être juste et juste sans être fidèle. Lorsqu'il possède les 2 caractéristiques en même temps, l'appareil est dit précis.

Les termes fidélité, justesse et précision caractérisent l'exactitude de mesure. Ils sont représentés graphiquement sur l'illustration 9.



Illustration 9 : Illustration des 3 termes : fidélité, justesse et précision.

La fidélité étant l'aptitude de la méthode à donner des résultats très proches lors d'analyses répétées d'un même échantillon, on distinguera en outre :

- La répétabilité, qui consiste à mesurer un même échantillon dans les mêmes conditions (instrument, configuration, opérateur etc.) et dans un laps de temps généralement court.

- La reproductibilité, qui consiste à mesurer un même échantillon mais dans des conditions, hors configuration, qui peuvent varier (instrument, opérateur etc.). Le fait d'éteindre et de rallumer le FPXRF nous placera dans cette situation puisque les conditions de départ (calibration au démarrage) ne sont plus forcément les mêmes.

2.3.3. Calibration

La calibration est l'opération qui consiste à compenser les erreurs systématiques. Les échantillons qui serviront à calibrer les instruments doivent être choisis judicieusement. En particulier, les teneurs devront couvrir la plage des teneurs que l'on est susceptible de rencontrer (valeur haute et basse et répartition entre ces valeurs limites). Vouloir extrapoler au-delà de la plage de calibration présente un risque, l'appareil n'étant pas toujours linéaire hors gamme.

La calibration suppose que les valeurs de référence (XRF, ICP, AA etc.) soient connues. Les valeurs de référence peuvent alors être tracées en fonction des données FPXRF de la manière suivante (illustration 10) :

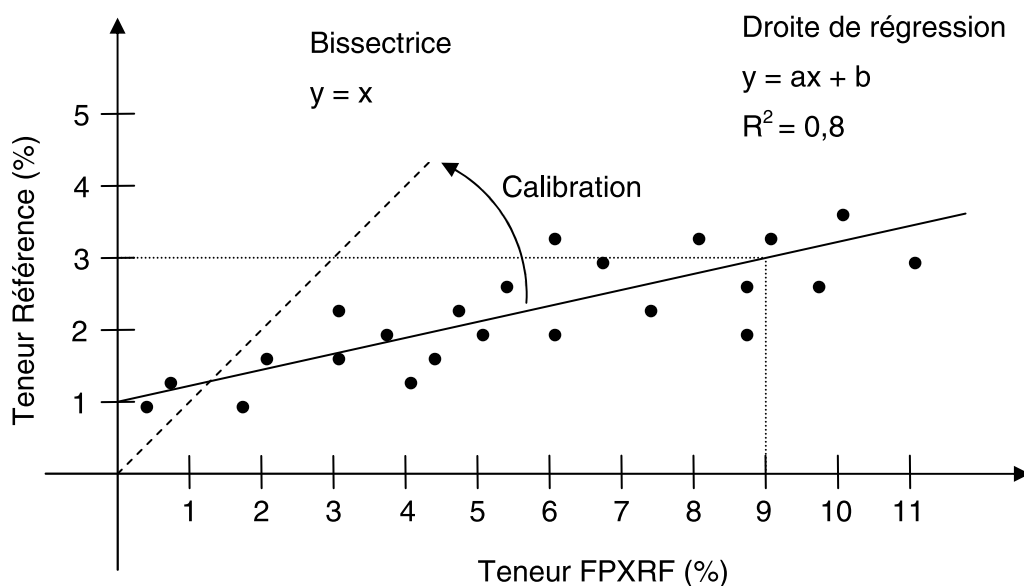


Illustration 10 : Calibration des valeurs brutes.

Il est alors possible de tracer, par régression linéaire, la droite $y = ax + b$ passant au mieux par les différents points. Lorsque tous les points sont proches de la droite de régression, le coefficient de détermination R^2 est élevé. Ce coefficient est un indicateur qui permet de juger la qualité d'une régression linéaire. D'une valeur comprise entre 0 (les données sont indépendantes) et 1 (les données sont corrélées), il mesure

l'adéquation entre le modèle et les données. Une valeur de 0,8 indique que 80 % des variations de y sont expliquées par x.

Dans l'exemple ci-dessus, pour connaître la valeur « vraie » à partir de la teneur FPXRF, il faudra multiplier cette dernière par a et ajouter b. Cette opération correspond à la calibration, son rôle est de ramener la droite de régression sur la bissectrice $y = x$.

L'écart-type σ correspond ici à l'étalement des données calibrées x_i par rapport aux valeurs de référence y_i et non plus par rapport à une moyenne (pour être plus exact, la référence devient la cible). Le calcul est donc le suivant équation [2] :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=N} [(ax_i + b) - y_i]^2}{N - 1}} \quad [2]$$

3. Analyses au laboratoire

3.1. CALIBRATION DU SPECTROMETRE PORTABLE DE FLUORESCENCE X (FPXRF)

3.1.1. Instrument et configuration

Le CNRT a mis à disposition du programme une base de plusieurs centaines d'échantillons pulvérisés à 125 μm ainsi que les teneurs des principaux éléments, mesurées par fluorescence X. Un tri, basé sur la répartition des teneurs en nickel (de 0,119 à 5,255 %) et en fer (de 6,820 à 51,196 %), a permis de limiter le nombre d'échantillon à 104 pour la base de saprolite. Un second tri, toujours basé sur la répartition des teneurs en nickel (de 0,39 à 2,94 %) et en fer (de 30,7 à 79,4 %), a permis de limiter le nombre d'échantillon à 110 pour les latérites. Deux autres séries d'échantillons, provenant d'un autre partenaire du programme, ont été utilisées (8 échantillons de saprolite et 32 échantillons de latérite) afin de vérifier si les coefficients de calibration déterminés sur les bases pouvaient être appliqués à des échantillons de sites différents.

Les analyses avec le FPXRF ont été faites avec le mode « industriel Cu/Zn » en utilisant les 4 filtres de l'appareil (annexe 1). Le temps pour la mesure des échantillons est de 1' 30" réparti sur les 4 filtres : 30" (filtre principal), 15" (filtre bas), 15" (filtre haut) et 30" (filtre léger). Les résultats des analyses sont donnés en pourcents. Les échantillons (104 saprolites et 110 latérites) ont été analysés après avoir été pastillés.

Afin de limiter les risques liés aux rayonnements ionisants, un support (poste de mesure compact avec verrouillage de sécurité) à été utilisé au laboratoire. Il est présenté ci-après (illustration 11), le FPXRF étant installé en dessous du support. La configuration de l'appareil et son pilotage sont déportés sur un ordinateur relié grâce à un câble série. L'illustration de droite montre la bouteille d'hélium utilisée lors de l'analyse des éléments légers.



Illustration 11 : Utilisation du XL3t au laboratoire avec le support de pailleuse (a) et la bouteille d'hélium (b).

3.1.2. Préparation des échantillons

Tous les échantillons mis à disposition par les mineurs ou prélevés sur les différents fronts visités lors du programme ont été pulvérisés à 125 μm puis pastillés à l'aide d'une presse manuelle (10 tonnes). Deux couronnes cylindriques, de diamètres 18 et 20 mm, ont été fabriquées. La première fixe le diamètre de la pastille (matrice) tandis que la seconde permet de la retirer sans l'endommager. La hauteur de la pastille est de quelques mm. L'opération de pastillage permet de compacter le matériau afin d'en chasser l'air et de faciliter le stockage (illustration 12). L'appareil de mesure FPXRF est livré avec un kit de préparation des échantillons (coupelles et film Mylar), mais l'opération étant délicate et la quantité d'échantillons à préparer non négligeable, il a été décidé d'opter pour la presse. L'important est que tous les échantillons soient analysés dans les mêmes conditions, la calibration ayant pour objectif de compenser les écarts à la référence (XRF ou ICP).

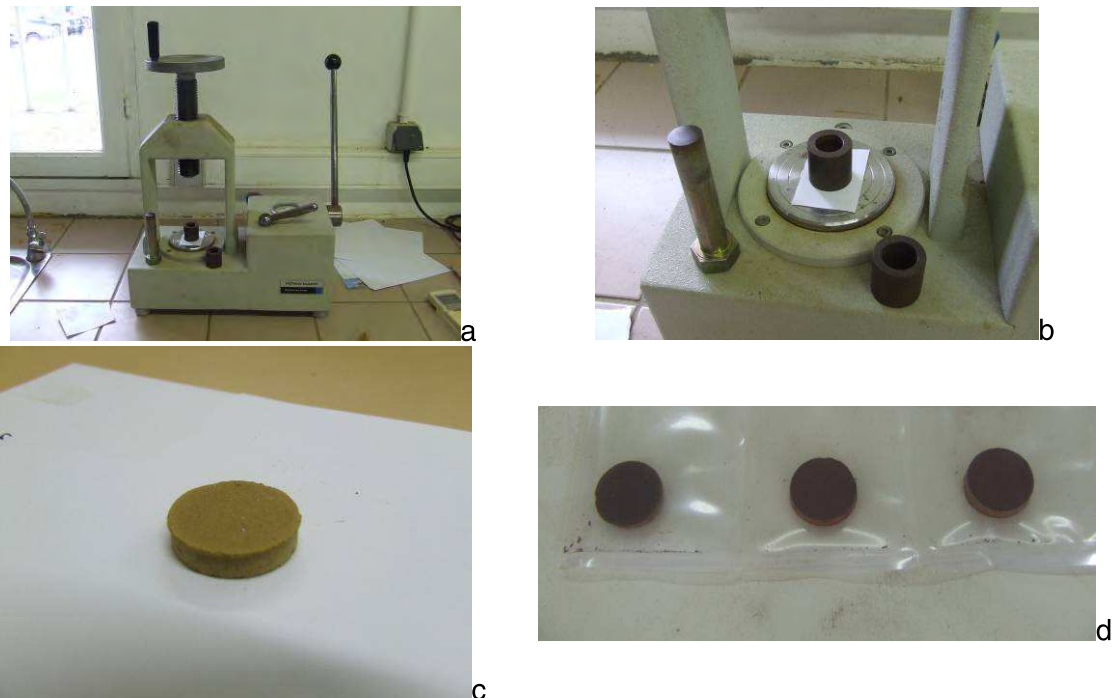


Illustration 12 : Les différentes étapes de préparation des pastilles (a) Presse manuelle Perkin Elmer, (b) Outils à pastiller, (c) Pastille et (d) Stockage des pastilles..

3.1.3. Essais préliminaires

Afin de mieux comprendre les différents paramètres susceptibles d'influencer la mesure du FPXRF, plusieurs tests ont été faits en laboratoire sur :

- La dispersion temporelle et spatiale,
- L'influence de la durée de la mesure,
- L'influence de la pression de pastillage,
- L'influence de l'humidité,
- L'influence de la granulométrie et de la répartition des éléments dans les fractions,
- L'influence de la purge à l'hélium.

a) Dispersion temporelle et spatiale

Il est important de déterminer les deux variables que sont la variabilité temporelle due à l'appareil et la variabilité spatiale due à l'hétérogénéité de l'échantillon. Plusieurs mesures successives ($q = 3$) ont été faites en un même point de la pastille pour évaluer la dimension temporelle. La variabilité spatiale est quant à elle évaluée en mesurant les teneurs de la pastille en différents points ($p = 6$). Ainsi, il a été possible

de calculer la moyenne spatio-temporelle et la moyenne des écarts-types en utilisant les équations [3] ci-dessous :

Moyenne spatio-temporelle :

$$m = \frac{1}{p * q} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q T_{i,j} \quad [3]$$

où $T_{i,j}$ est la $j^{\text{ème}}$ teneur mesurée au $i^{\text{ème}}$ point de la pastille.

Moyenne des écarts-types calculée à partir de l'équation [4] :

$$\sigma_i = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \sigma_i \quad [4]$$

La moyenne des écarts-types correspond à la dispersion temporelle. Multipliée par 2, cette valeur devrait être du même ordre de grandeur que le 2σ (confiance à 95 %) donné par l'instrument en complément de la teneur (on suppose ici que la distribution des teneurs suit une loi Gaussienne, ou du moins qu'elle est symétrique).

Ecart-type corrigé des moyennes calculé à partir de l'équation [5] :

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (m_i - m)^2} \quad [5]$$

L'écart-type des moyennes correspond à la dispersion spatiale et l'écart-type relatif¹ est le quotient de l'écart-type et de la moyenne.

Bien que le nombre de pastilles testées (4) et le nombre de mesures par pastille ne soient pas suffisamment importants pour que les statistiques soient significatives, le tableau 1 montre que la dispersion spatiale sur un échantillon préparé (pulvérisé et pastillé) est loin d'être négligeable puisqu'elle varie de 11 à 21 % pour le nickel et de 8 à 15 % pour le fer. La dispersion temporelle est plus faible puisqu'elle est au maximum de 3% (illustration 13 et illustration 14).

En conclusion, cette expérience montre que la variabilité spatiale est plus importante que la variabilité temporelle. Bien que les échantillons soient pulvérisés, les teneurs varient de manière importante en fonction de la position de la tête de mesure sur la pastille. Cela signifie qu'il est préférable de multiplier les mesures en différents endroits de l'échantillon et qu'en contrepartie, il est possible de diminuer la durée de la mesure.

¹ Egalement appelé Coefficient de Variation (CV)

échantillon	Elément	m	σ_t	σ_t relatif (%)	σ_m	σ_m relatif (%)
1	Ni	0,90	0,016	1,74	0,13	14,5
	Fe	47,40	0,340	0,71	4,95	10,5
2	Ni	0,91	0,024	2,60	0,10	11,9
	Fe	46,70	0,390	0,83	4,23	9,0
3	Ni	0,41	0,013	3,15	0,05	11,0
	Fe	55,30	0,320	0,60	4,56	8,3
4	Ni	1,98	0,033	1,69	0,41	21,0
	Fe	38,40	0,430	1,11	6,02	15,7

Tableau 1 : Variabilité temporelle et spatiale sur 4 pastilles pour Ni et Fe ; m : moyenne spatio-temporelle, σ_t : moyenne des écarts-types et σ_m : écart-type corrigé des moyennes.

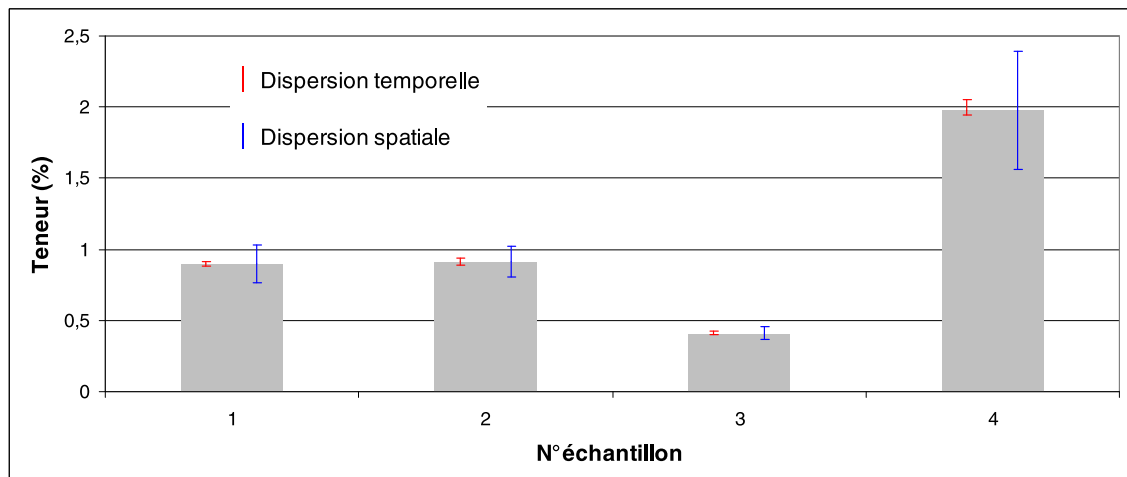


Illustration 13 : Etude des variabilités spatiales et temporelles de la mesure du nickel sur plusieurs échantillons.

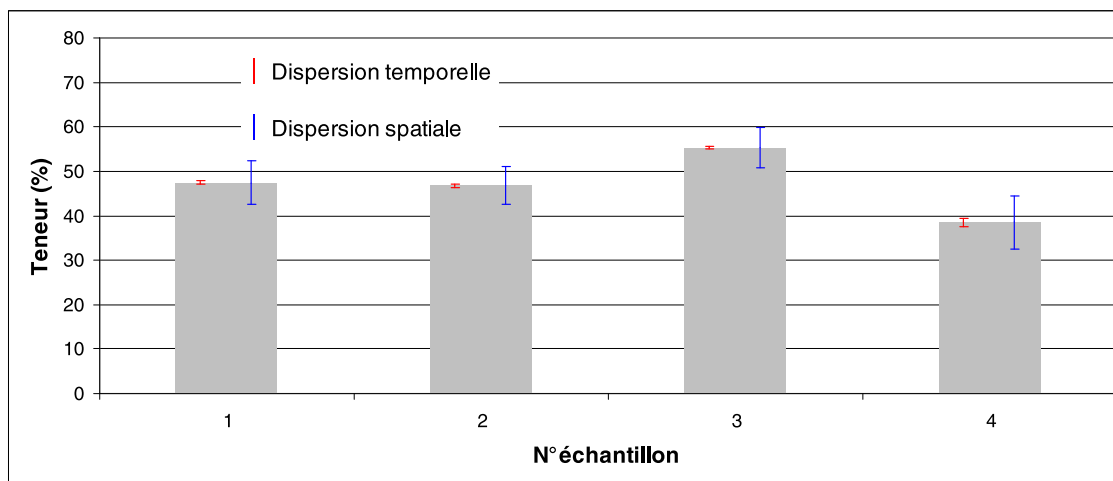


Illustration 14 : Etude des variabilités spatiales et temporelles de la mesure du fer sur plusieurs échantillons.

Comme prévu, la dispersion à 95% donnée par l'instrument est du même ordre de grandeur que la dispersion temporelle, calculée à partir de 3 mesures (tableau 2).

N° éch	Elément	$2\sigma_t$	2σ (FPXRF)
1	Ni	0,032	0,035
	Fe	0,68	0,6
2	Ni	0,048	0,035
	Fe	0,78	0,59
3	Ni	0,026	0,024
	Fe	0,64	0,75
4	Ni	0,06	0,051
	Fe	0,86	0,49

Tableau 2 : Comparatif entre les 2σ issus des 3 mesures en un même point et de l'instrument (erreur teneur).

b) Influence de la durée de mesure

L'influence de la durée de la mesure a été faite sur 8 échantillons de saprolite, 3 mesures ont été faites par pastille en utilisant 3 temps de mesure (15, 30 et 45"). La dispersion est calculée sur 2σ (95 %).

En général, pour un même échantillon, les teneurs en Ni ou en Fe restent à peu près constantes en fonction de la durée de la mesure (illustration 15 et illustration 17). Par contre, la dispersion de la mesure et la dispersion temporelle diminuent en fonction de la durée de la mesure (illustration 16 et illustration 18).

Dans le cas du Co, les teneurs restent à peu près constantes en fonction de la durée de la mesure (illustration 19 et illustration 20) mais les valeurs de dispersion sont du même ordre de grandeur que la mesure, ce qui ne permet pas de pouvoir déterminer les teneurs en Co dans ces échantillons.

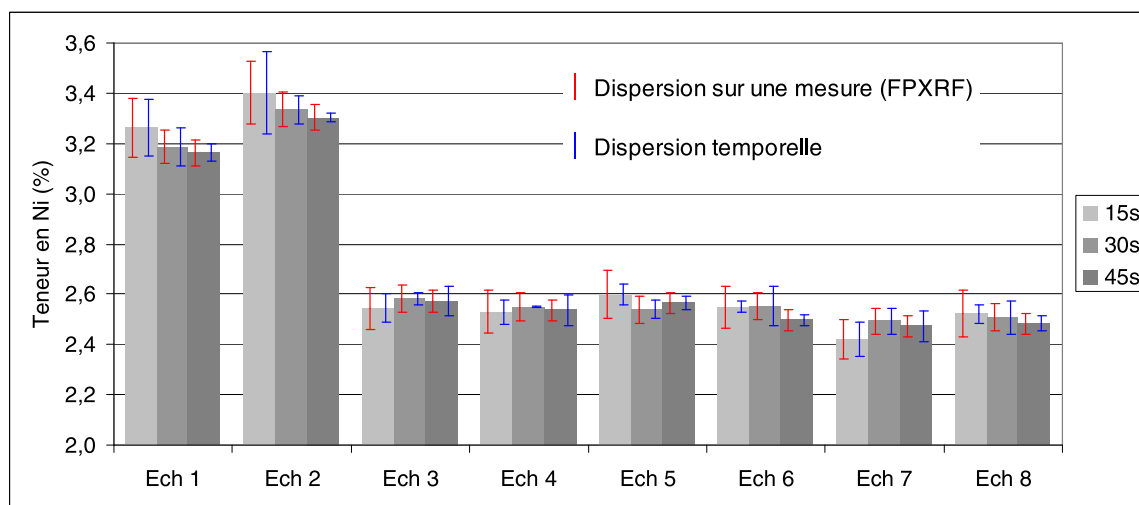


Illustration 15 : Variations de la dispersion sur une mesure et de la dispersion temporelle en fonction de la durée de la mesure du nickel.

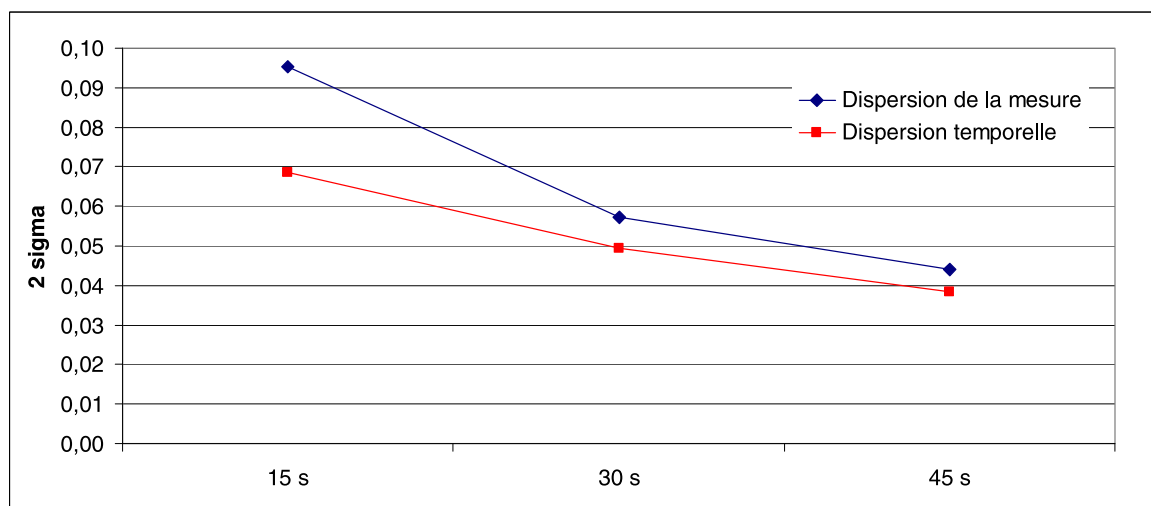


Illustration 16 : Variation de la dispersion de la mesure et de la dispersion temporelle en fonction de la durée de la mesure du nickel.

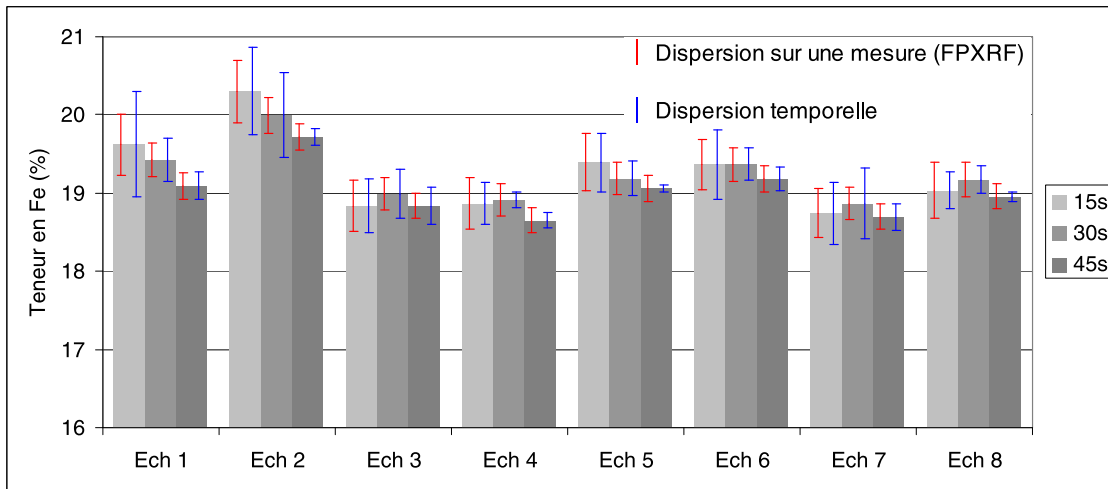


Illustration 17 : Variations de la dispersion sur une mesure et de la dispersion temporelle en fonction de la durée de la mesure du fer.

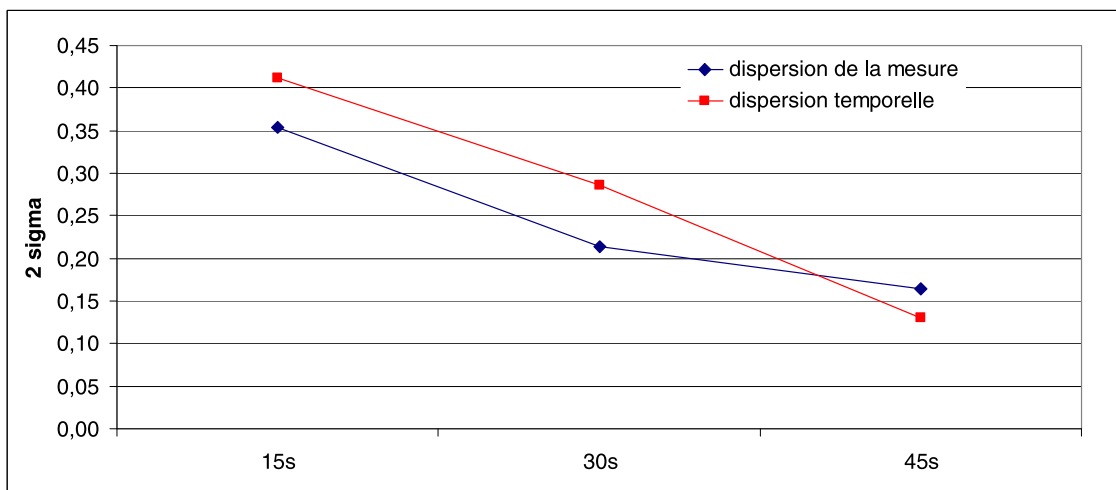


Illustration 18 : Variation de la dispersion de la mesure et de la dispersion temporelle en fonction de la durée de la mesure du fer.

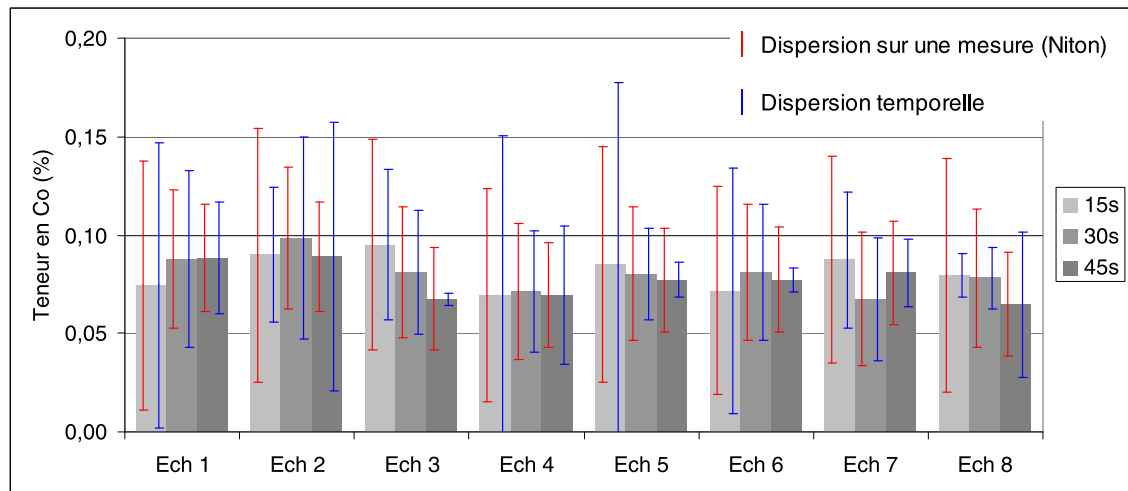


Illustration 19 : Variations de la dispersion sur une mesure et de la dispersion temporelle en fonction de la durée de la mesure du cobalt.

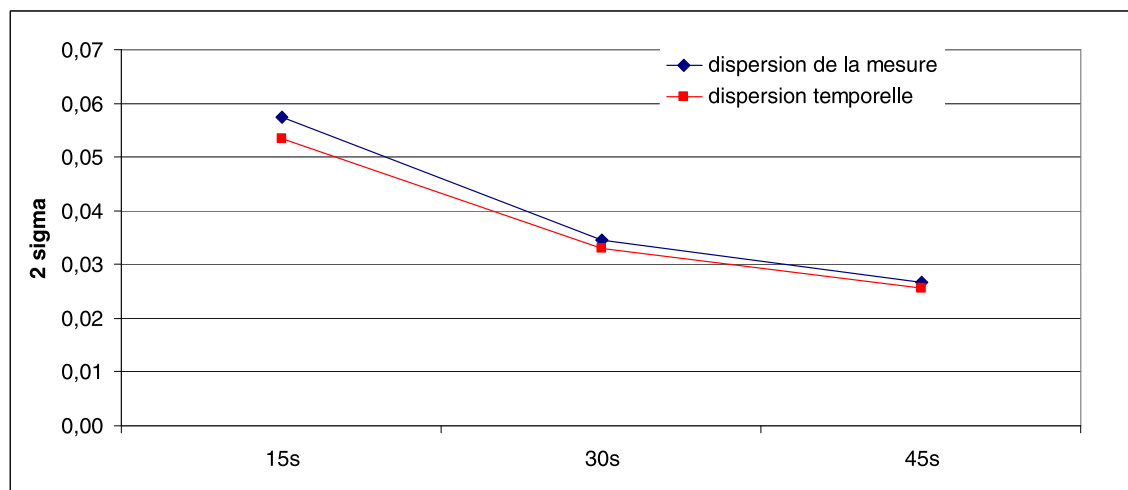


Illustration 20 : Variation de la dispersion de la mesure et de la dispersion temporelle en fonction de la durée de la mesure du cobalt.

c) Influence de la pression de pastillage

Les échantillons étant pastillés à l'aide d'une presse manuelle, il est judicieux de vérifier si les teneurs sont modifiées par la pression appliquée. L'instrument portable, lorsqu'il analyse un matériau, se base sur la quantité de matière contenue dans le volume activé par le rayonnement (poire de diffusion). La pression de pastillage doit donc avoir un certain effet puisque l'air contenu dans le matériau est éjecté par pression, modifiant la densité du matériau. L'instrument, s'il fonctionne correctement, doit être capable de compenser cet effet.

La durée de chaque mesure est de 60 secondes. A chaque niveau de pression, la pastille est mesurée trois fois et les teneurs sont moyennées.

La pression de pastillage a peu d'effets sur les éléments principaux comme le fer et le nickel (illustration 21 et illustration 22). Les variations, qui sont plus ou moins importantes selon les éléments chimiques, peuvent s'expliquer par le fait que le matériau n'est pas totalement homogène. La zone de mesure n'est pas identique après chaque opération de pastillage à la nouvelle pression. Les éléments légers, comme Ca et Si (tableau 3), sont plus difficilement mesurables par la fluorescence X et les teneurs moyennes sont faibles, à la limite du seuil de détection pour le calcium.

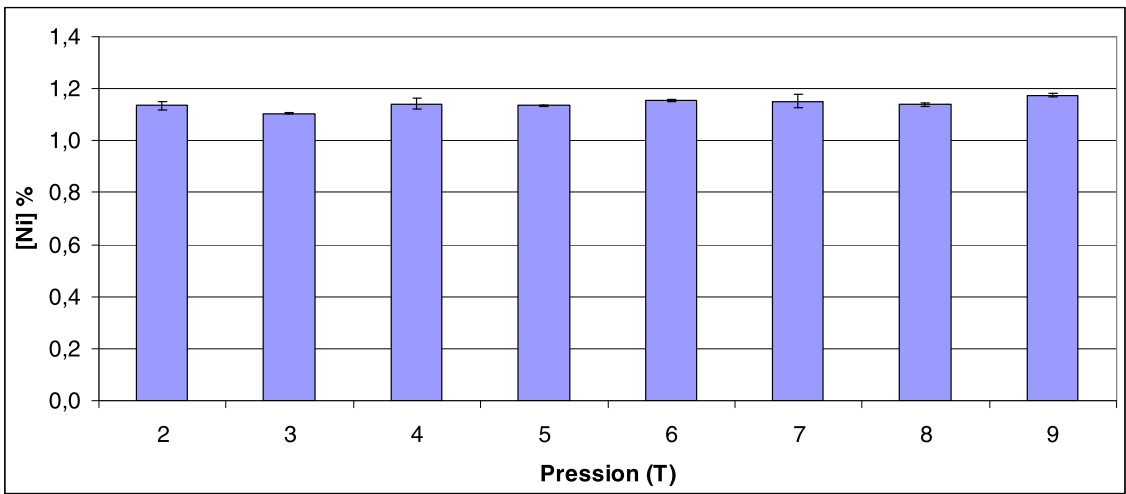


Illustration 21 : Effet de la pression sur la mesure au FPXRF en nickel.

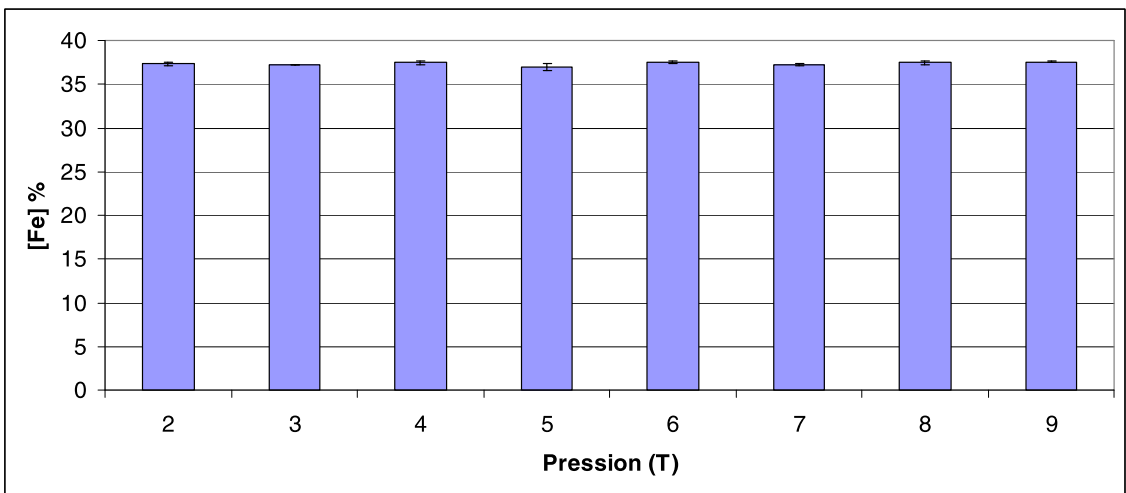


Illustration 22 : Effet de la pression sur la mesure au FPXRF en fer.

	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	Ca	Al	Si
m	1,142	0,592	37,354	6,220	1,602	0,196	8,248	3,212
σ	0,020	0,036	0,184	0,085	0,029	0,075	0,724	0,414
σ_R (%)	1,73	6,02	0,49	1,37	1,78	38,05	8,78	12,88

Tableau 3 : Variations des teneurs en éléments suivant la pression appliquée lors du pastillage (m : moyenne ; σ : Ecart Type (à 68 %) et σ_R : Ecart Type Relatif (σ/m)).

d) Influence de l'humidité

L'humidité, avec la granulométrie, est l'un des paramètres qui perturbe fortement la mesure. L'eau contenue dans un échantillon ne fluoresce pas, elle absorbe cependant les photons réémis par les particules, mais de manière plus ou moins importante selon l'élément. Le nickel est moins absorbé que le fer qui lui-même est moins absorbé que les éléments légers. Plus le numéro atomique de l'élément est élevé, moins le rayonnement est absorbé par l'eau. On peut donc s'attendre à ce que les facteurs de compensation soient différents selon l'élément, sauf si le FPXRF est capable de compenser par lui-même.

L'influence de l'humidité a été étudiée sur 4 échantillons (1 saprolite et 3 latérites) préparés sous forme de pastille à partir d'échantillons bruts tamisés à 2 mm. Les pastilles ont été préparées à partir des échantillons humides. Il a été possible d'augmenter la teneur en eau des échantillons de saprolite (de 38,6 à 66 % d'eau) ainsi que de l'échantillon de latérite rouge (de 22,6 à 34,1 %). Par contre, les échantillons de latérite jaune (34,7 % d'eau) et de transition (44,1 %) n'ont pas pu être d'avantage hydratés, ceux-ci devenant trop liquides. Avant chaque analyse au FPXRF, les pastilles ont été pesées puis mises à l'étuve durant 5 min à 105 C. Ces opérations ont été répétées jusqu'à ce que les pastilles ne perdent plus de masse.

L'illustration 23 montre l'évolution de la perte de teneur en fonction de l'humidité. La perte en teneur P est calculée selon la relation [6] :

$$P(\%) = \frac{N_0 - N_{H\%}}{N_0} \times 100 \quad [6]$$

où N_0 est la teneur à 0% d'humidité (échantillon sec) et $N_{H\%}$ est la teneur mesurée à $H\%$ d'humidité.

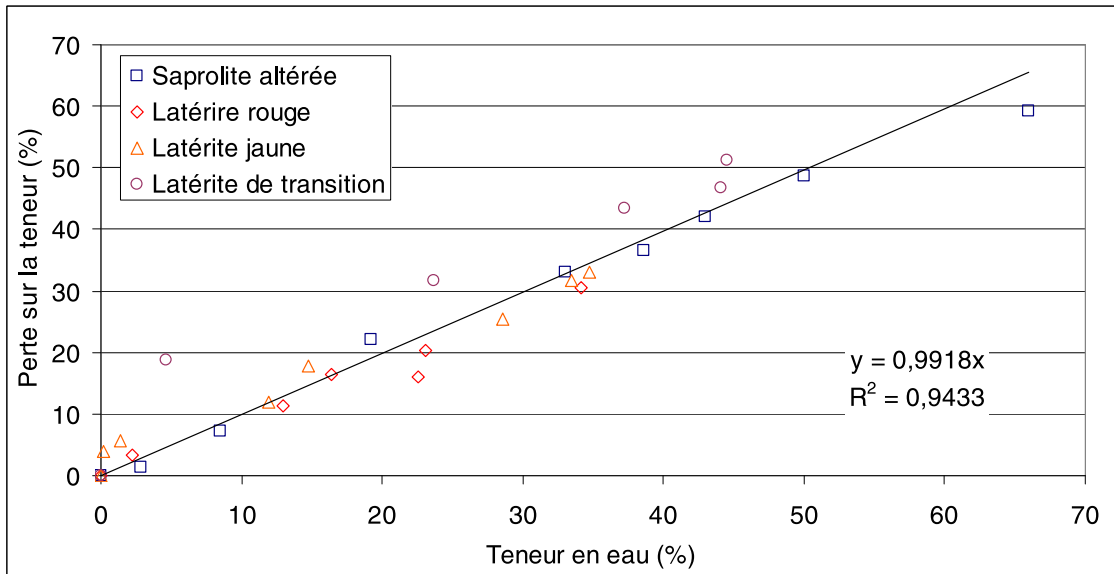


Illustration 23 : Perte (P) sur le teneur en Ni en fonction de la teneur en eau des échantillons.

Soit α le coefficient directeur² de la droite de régression ($y = \alpha x$). La teneur corrigée peut alors s'écrire selon la relation [7] :

$$N_c = N_{H\%} \frac{100}{100 - \alpha \times H\%} \quad [7]$$

Dans le cas du nickel, α étant proche de 1, la relation [8] devient :

$$N_c = N_{H\%} \frac{100}{100 - H\%} \quad [8]$$

Le coefficient de détermination R^2 de la droite de régression est élevé (0,94), le modèle est donc fortement linéaire. A partir de la relation [8], des abaques ont été construites pour déterminer la teneur corrigée en Ni en fonction de l'humidité³ (annexe 3).

Si l'on compense la valeur mesurée par la teneur en eau selon la relation [8] et que l'on commet une erreur de 5 % sur la mesure de l'humidité ($H \pm 5\%$), l'erreur sur la teneur de l'élément devient importante pour les fortes teneurs en eau comme le montre l'illustration 24.

² Les termes pente et coefficient directeur seront utilisés de manière équivalente.

³ Les valeurs indiquées dans les abaques devront ensuite être multipliées par les facteurs de calibration (1,26 pour le nickel dans les latérites)

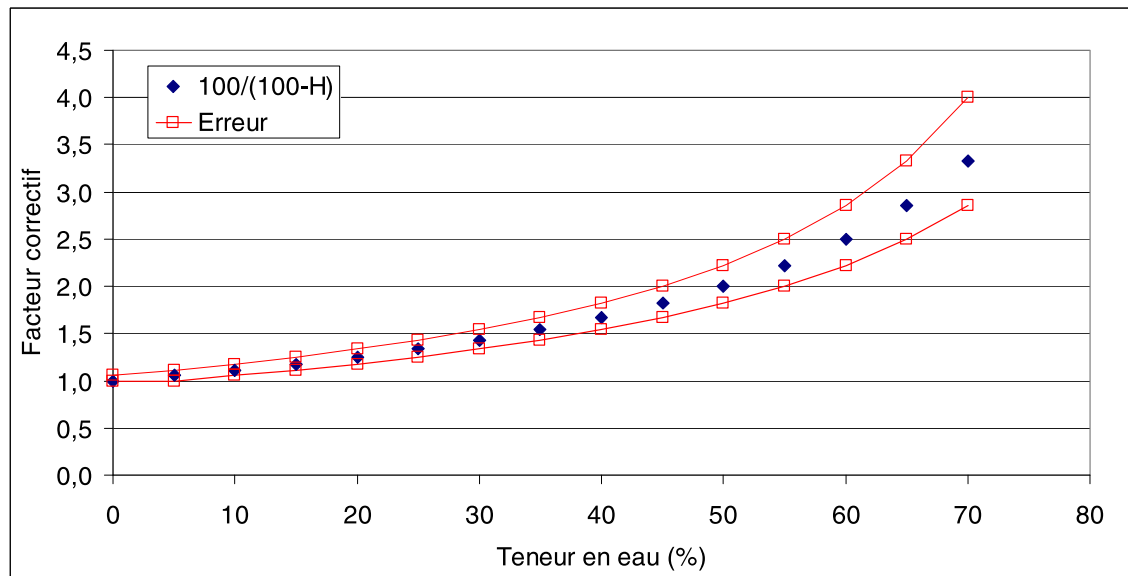


Illustration 24 : Plage d'erreur sur le facteur correctif de la mesure du nickel en fonction de la teneur en eau.

Si l'on souhaite compenser correctement l'influence de l'humidité sur la teneur, il faut donc la connaître avec précision, en particulier lorsque qu'elle est importante. Bien entendu, une mesure correcte de l'humidité en un point donné ne doit pas laisser penser que tous les problèmes sont résolus. En effet, il est possible que l'humidité varie spatialement de manière non négligeable, ce qui nous ramène à un problème d'échantillonnage.

La mesure de référence N_0 n'est pas calibrée. Il faut donc, dans le cas du nickel, multiplier la valeur N_c par le facteur de calibration de $1,26^4$ pour obtenir la valeur finale.

L'analyse précédente sous-entend que l'on soit en mesure de déterminer précisément le taux d'humidité de l'échantillon. La mesure de cette humidité à l'étuve est un test de laboratoire, sur un front d'exploitation, un appareil portable doit être utilisé. L'humidimètre à broches peut, sous certaines conditions, donner des résultats satisfaisants pour peu qu'il soit correctement étalonné et utilisé⁵. Le Phazir, lorsque ses applications auront été validées, doit pouvoir pleinement jouer ce rôle puisqu'il mesure l'humidité de l'échantillon en surface, précisément à l'endroit où se fait la mesure au FPXRF.

⁴ Le facteur de 1,26 correspond au facteur de calibration pour des échantillons pulvérisés à 125 μm . Ici, les échantillons sont tamisés à 2 mm, il est possible que ce facteur soit différent (non déterminé dans cette étude)

⁵ Par exemple, les broches doivent pénétrer entièrement dans le matériau.

En l'absence d'un moyen de mesure de l'humidité, une autre solution pourrait consister à utiliser la balance (Bal⁶) qui correspond à la proportion de l'échantillon non mesurée par l'instrument. L'illustration 25 montre que la balance est fortement corrélée à l'humidité de l'échantillon lorsque qu'il est tamisé à 2 mm. On remarque cependant que la saprolite et les latérites testées ne suivent pas la même tendance, la balance n'étant pas directement mesurée mais calculée sur un modèle d'interaction rayonnement/matière. Dans le mode « industriel Cu/Zn », le calcul se base sur la raie de l'aluminium.

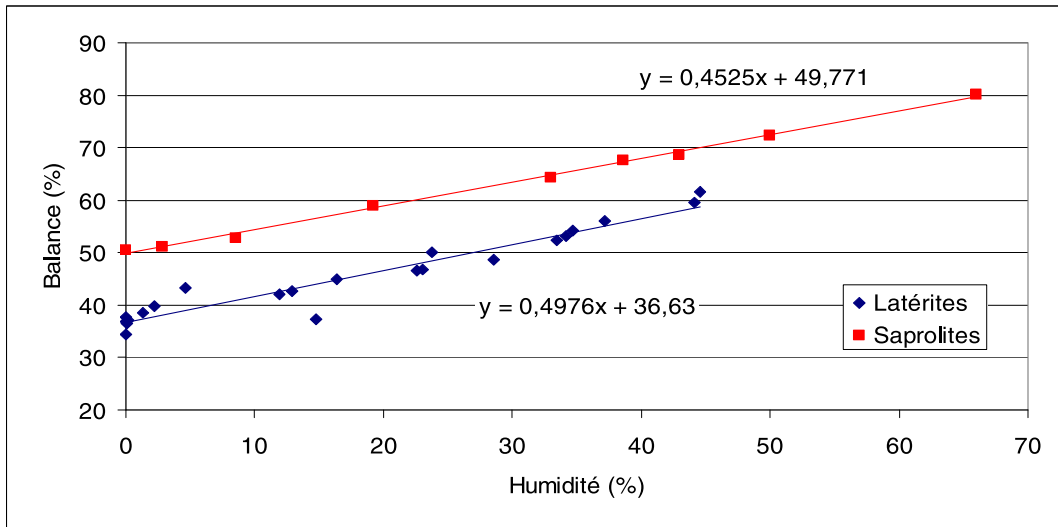


Illustration 25 : Evolution de la balance en fonction de l'humidité.

Il est donc possible, au moins en laboratoire sur échantillons pulvérisés, de déterminer la correction à appliquer sur la teneur brute en fonction de la balance. L'illustration 26, indique, pour les 2 types de faciès, les paramètres des droites de régression.

⁶ En mode industriel, le FPXRF donne une liste d'éléments en % + le % Bal correspondant aux éléments non quantifiés. Les éléments analysés + la Balance font un total de 100 %.

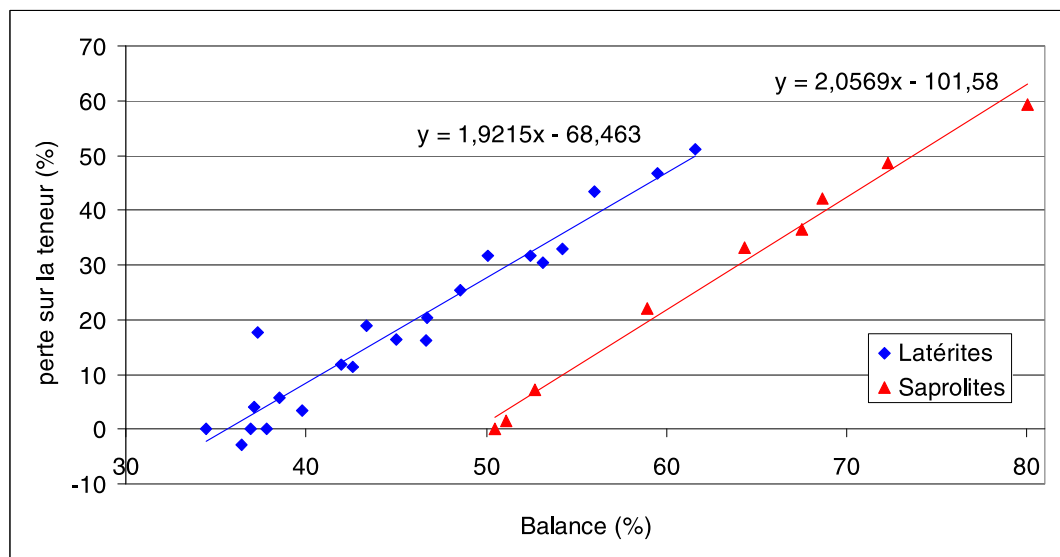


Illustration 26 : Perte sur la teneur en nickel en fonction de la balance.

A partir de ces paramètres, les relations [9] et [10] suivantes sont obtenues :

$$\text{Latérites : } N_c = N \frac{100}{168,5 - 1,92 \times \text{Bal}} \quad [9]$$

$$\text{Saprolites : } N_c = N \frac{100}{201,5 - 2,05 \times \text{Bal}} \quad [10]$$

Comme dans le cas de l'humidité, si la référence N_0 n'est pas calibrée, il faudra multiplier la valeur N_c obtenue par le facteur de calibration.

L'illustration 27 montre, pour les 4 échantillons testés, les teneurs en nickel corrigées par l'humidité et la balance en fonction de la teneur en eau. La référence est ici la valeur brute obtenue lorsque l'échantillon est sec (teneur en eau = 0 %). Les analyses en laboratoire, bien que basées sur un nombre très limité d'échantillons, montrent que les différentes relations sont pertinentes. Elles ont été testées pour compenser les valeurs obtenues directement sur front (voir chap. 4).

Remarque : la balance à un sens uniquement en calibration usine pour lequel les paramètres a (pente) et b (intersection) sont respectivement à 1 et 0. Dans tous les autres cas, la valeur affichée est erronée. Si l'on souhaite utiliser la balance, il faut donc se placer en calibration usine et compenser la valeur N_c à posteriori.

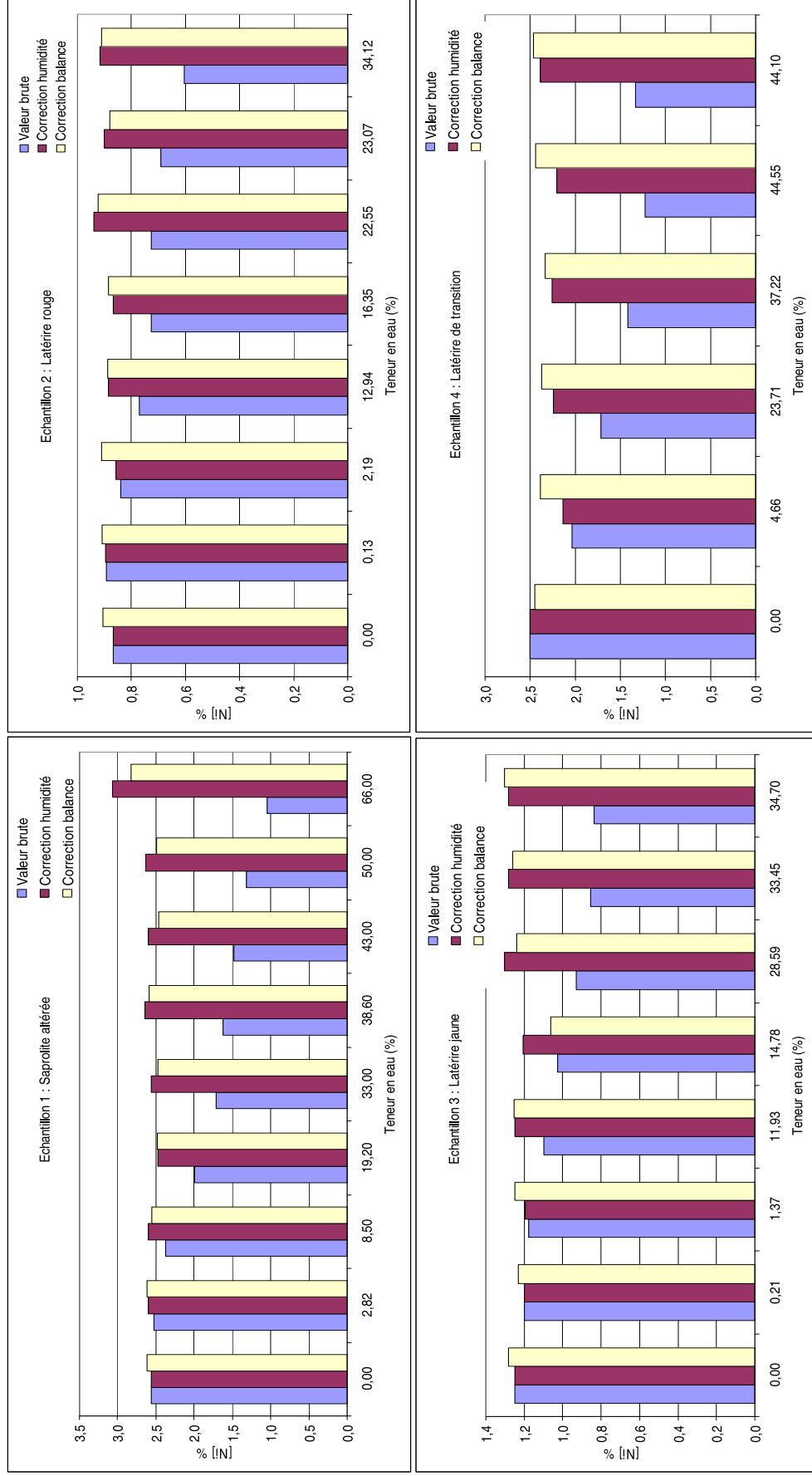


Illustration 27 : Teneurs en Ni des 4 échantillons ; En violet : mesure brute au FPXRF de la teneur en Ni, en bordeaux : teneur en Ni corrigée du taux d'humidité et en jaune : teneur en Ni corrigée de la valeur de la balance.

Concernant le fer, le pourcentage de perte sur la teneur en fonction de l'humidité est indiqué sur l'illustration 28.

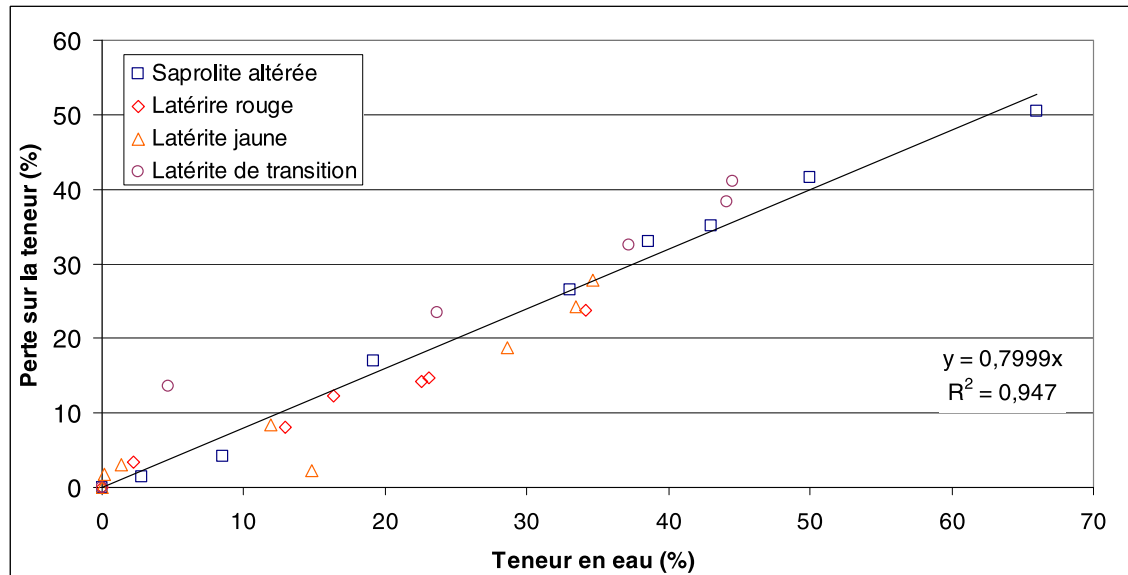


Illustration 28 : Perte (P) sur la teneur en Fe en fonction de la teneur en eau des échantillons.

Le coefficient directeur de la droite de régression α , vaut ici environ 0,8. La valeur corrigée pour le fer est donc donnée par la relation [11] :

$$N_c = N_{H\%} \frac{100}{100 - 0,8 \times H\%} \quad [11]$$

Pour une même teneur en eau, la perte en teneur est moins importante pour le fer que pour le nickel (0,8 et 1 respectivement). Ce résultat est en contradiction avec ce qui a été annoncé précédemment. Il est donc possible que le FPXRF compense ou que d'autres effets physiques soient en jeu. A partir, de la relation [11], des abaques ont été construites pour déterminer la teneur corrigée en Fe en fonction de l'humidité (annexe 4).

Si l'on commet une erreur de 5 % sur la mesure de l'humidité ($H \pm 5$ %), les corrections à apporter seront également entachées d'une erreur, comme le montre l'illustration 29.

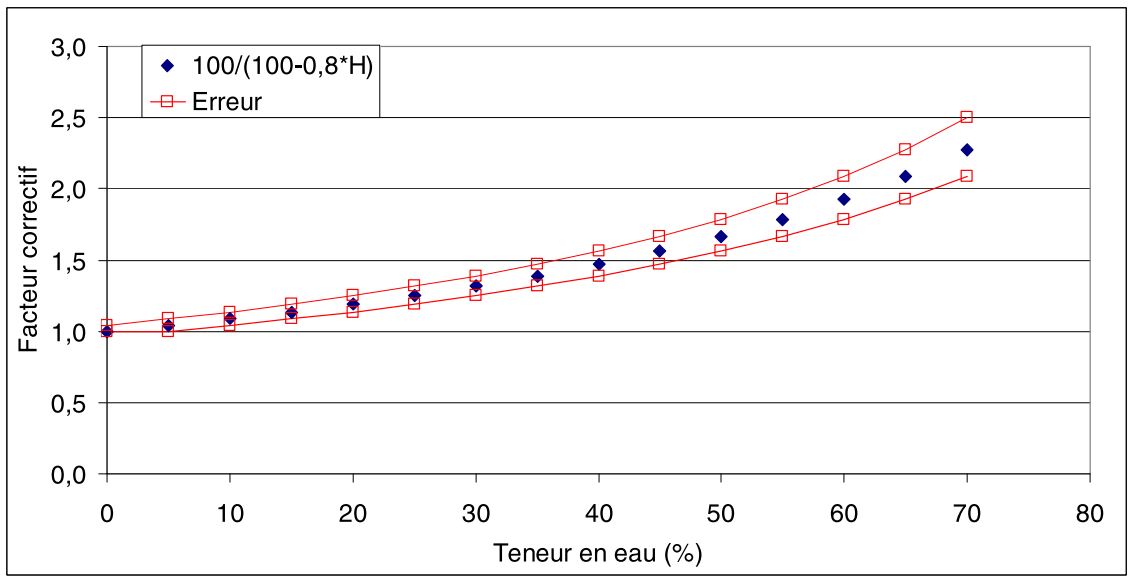


Illustration 29 : Plage d'erreur sur le facteur correctif en fonction de la teneur en eau

Le facteur α étant de 0,8 pour le fer, cette erreur est moins importante que pour le nickel. Notons cependant que le facteur correctif étant un facteur multiplicatif de la teneur, plus celle-ci est importante (ce qui est le cas pour le fer) et plus les fourchettes d'erreur seront grandes.

Comme pour le nickel, les pertes de teneurs sont reliées à la balance par 2 équations (Illustration 30), l'une pour les saprolites [12], l'autre pour les latérites [13].

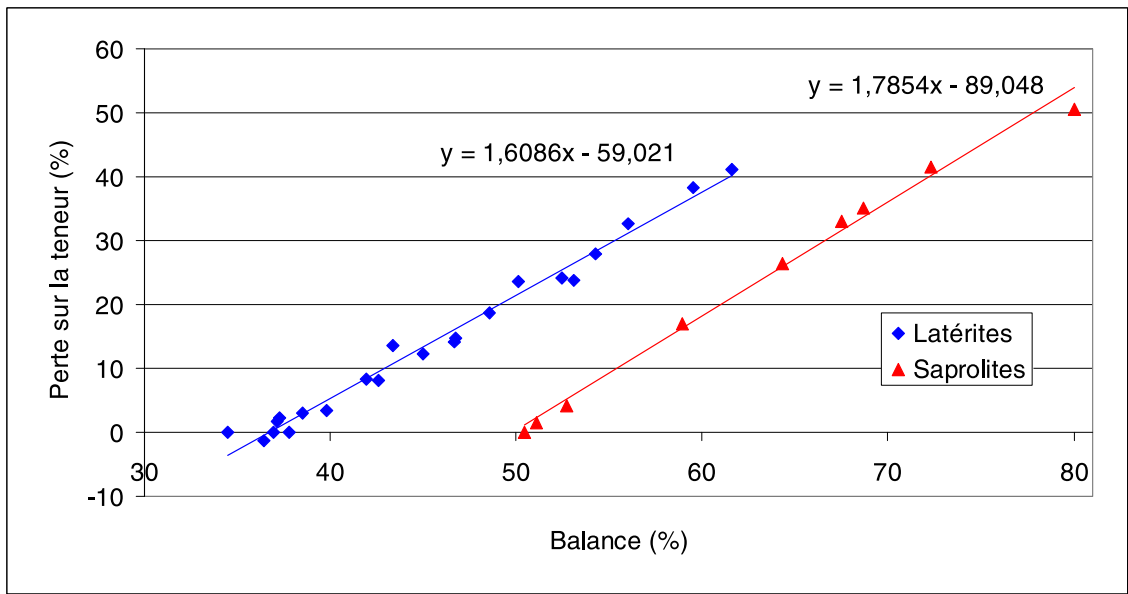


Illustration 30 : Perte sur la teneur en fer en fonction de la balance.

$$\text{Latérites :} \quad N_c = N \frac{100}{159 - 1,6 \times Bal} \quad [12]$$

$$\text{Saprolites :} \quad N_c = N \frac{100}{189 - 1,78 \times Bal} \quad [13]$$

L'illustration 31 montre, pour les 4 échantillons testés, les teneurs en fer corrigées par l'humidité et la balance en fonction de la teneur en eau. La référence est ici la valeur brute obtenue lorsque l'échantillon est sec (teneur en eau = 0 %). Les résultats sont, à l'instar du nickel, encourageants. La méthode a par ailleurs été testée sur les échantillons mesurés directement sur front.

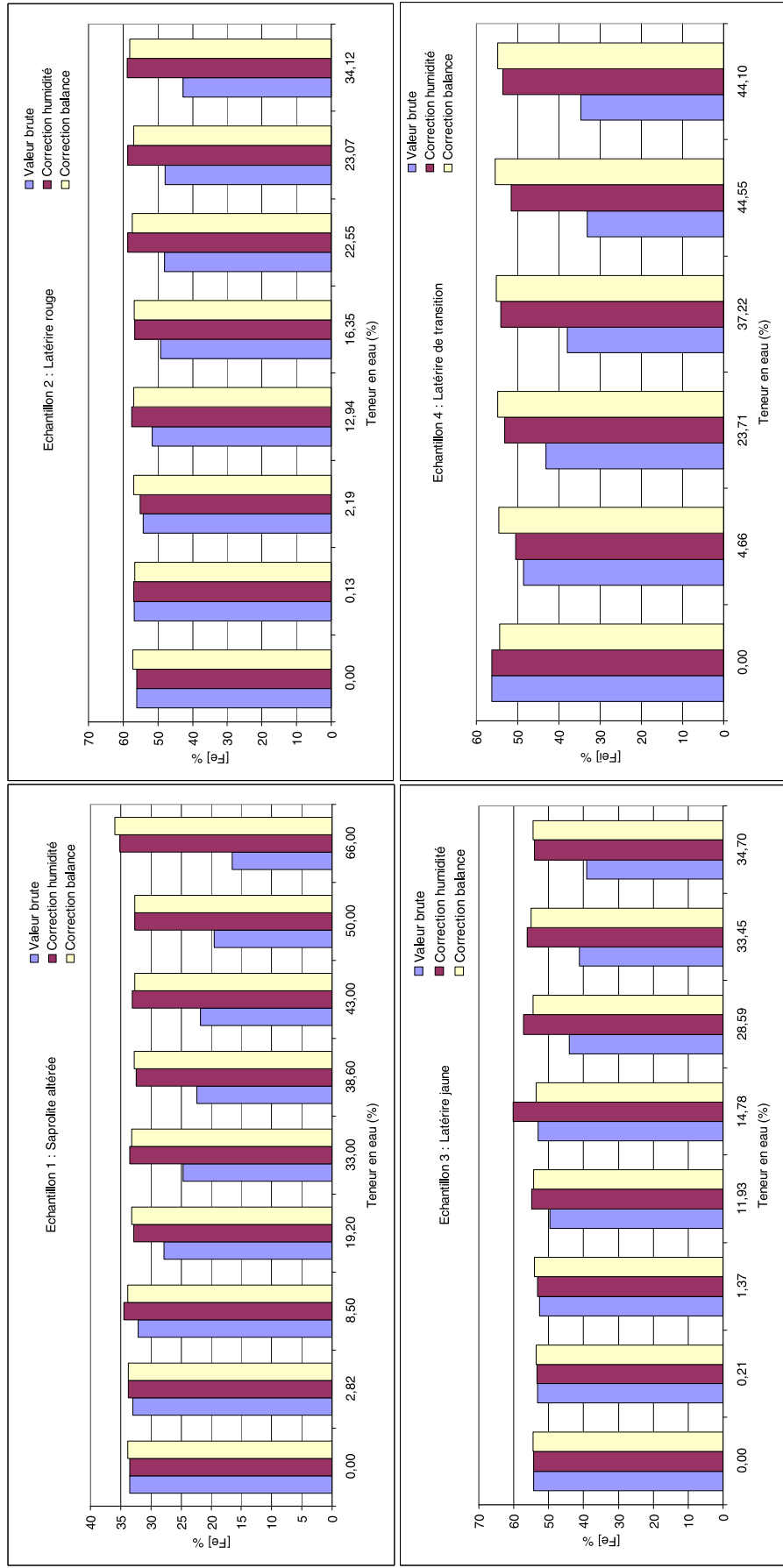


Illustration 31 : Teneurs en Fe des 4 échantillons ; En violet : mesure brute au FPXRF de la teneur en Fe, en bordeaux : teneur en Fe corrigée du taux d'humidité et en jaune : teneur en Fe corrigée de la valeur de la balance.

3.1.4. Analyse d'échantillons granulo-classés

Les échantillons granulo-classés de latérites et de saprolites sont issus du programme CNRT « Rhéolat ». Chaque échantillon a été tamisé pour obtenir 5 fractions : $< 80 \mu\text{m}$, $80 \text{ à } 400 \mu\text{m}$, $400 \text{ à } 800 \mu\text{m}$, $0,8 \text{ à } 1,6 \text{ mm}$ et $1,6 \text{ à } 4 \text{ mm}$ (illustration 32). Chaque fraction a été pesée et analysée au FPXRF afin de déterminer les teneurs des différents éléments. Les fractions ont été conditionnées dans des sacs en PVC et l'analyse au FPXRF a été faite directement au travers des sacs. Dans le cas des latérites présentées, cinq mesures au FPXRF ont été faites sur les fractions les plus fines ($< 400 \mu\text{m}$) et dix mesures ont été faites sur les fractions les plus grossières. La durée des analyses est de 90" (30", 15", 15" et 30").

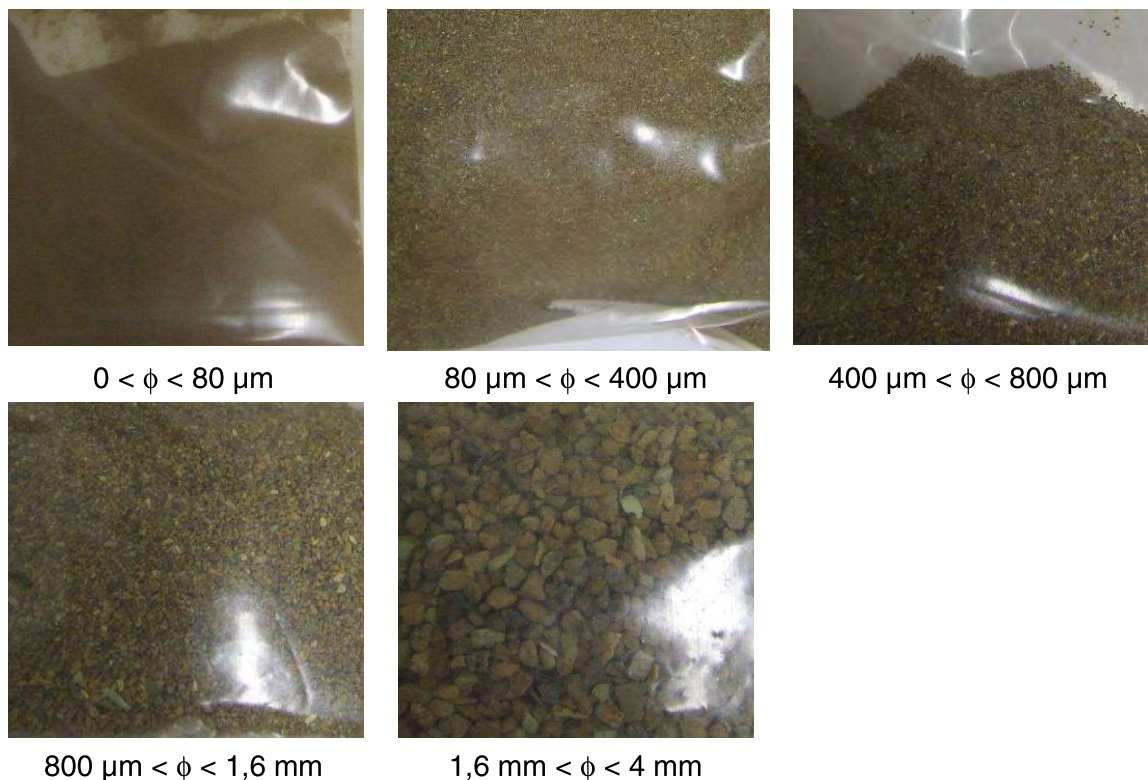


Illustration 32 : Photographies des différentes fractions d'un échantillon de saprolite caillouteuse.

L'objectif de cette analyse est de mesurer les teneurs en fonction de la taille des particules par type de matériaux (latérites et saprolites). Deux enseignements sont attendus:

1. répartition des teneurs sur les différentes fractions, l'une d'entre-elle est-elle porteuse majoritaire?

2. vérification que la teneur globale correspond bien à la mesure de référence après pondération des teneurs par les quantités relatives.

Les teneurs de référence (nickel et fer) pour les 3 échantillons testés sont regroupées dans le tableau 4.

	Ni (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
Latérite 1	1,36	61,16
Latérite 2	1,74	56,16
Saprolite 1	NC ⁷	21,86

Tableau 4 : Teneurs de référence en Ni et Fe des échantillons de latérites et de saprolite.

Idéalement, et il s'agira d'une perspective à cette première étude, il conviendrait de coupler les analyses de granulométrie à celle de l'humidité. En effet, les fractions fines de l'échantillon vont, vis-à-vis de l'humidité, présenter un comportement différent (mouillabilité, absorption) par rapport aux fractions plus grossières.

a) Echantillon de saprolite

L'échantillon testé est une saprolite moyennement caillouteuse. La durée de l'analyse est de 150" (30", 30", 30" et 60") et le nombre de mesures par fraction est de 3⁸.

Les teneurs en Ni et en Fe en fonction de la granulométrie sont présentées ci-dessous (illustration 33 et illustration 34). La barre d'erreur correspond aux valeurs minimum et maximum mesurées sur le lot.

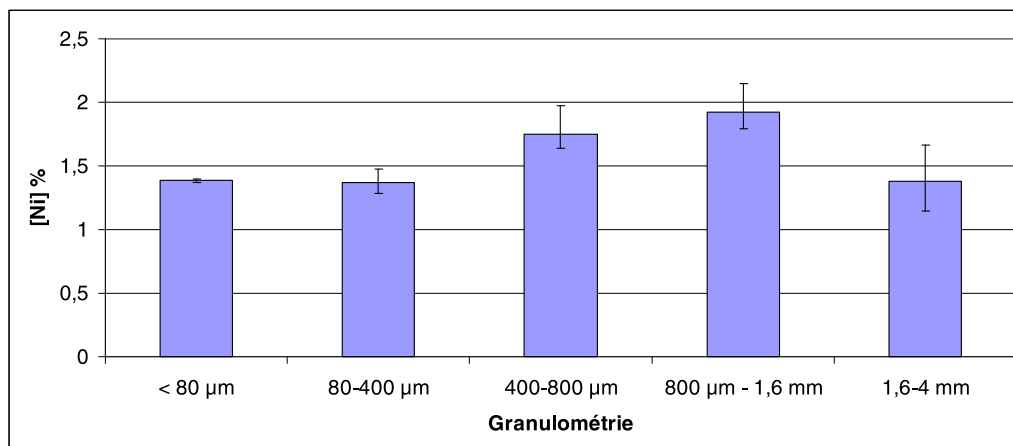


Illustration 33 : Teneurs en Ni (%) dans les différentes fractions de l'échantillon de saprolite.

⁷ Valeur non communiquée

⁸ Il aurait fallu faire 5 à 10 mesures comme pour les latérites mais il n'a pas été possible de disposer du FPXRF suffisamment longtemps pour reprendre l'analyse de la saprolite dans les mêmes conditions.

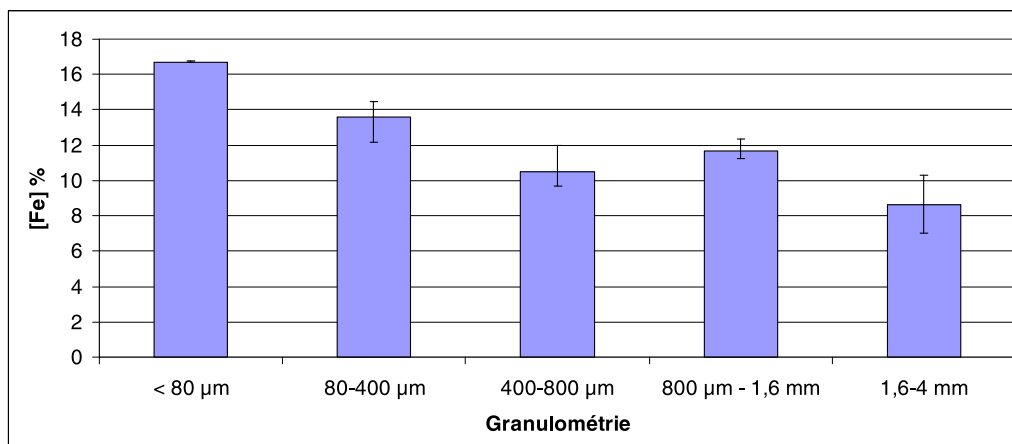


Illustration 34 : Teneurs en Fe (%) dans les différentes fractions de l'échantillon de saprolite.

La répartition des teneurs en nickel et fer est assez uniforme. La dispersion augmente avec la taille des grains.

Fraction	Proportion (%)	Teneur Ni	Quantité dans la fraction	Teneur Fe	Quantité dans la fraction
$\phi < 80 \mu\text{m}$	54,09	1,39	0,75	16,71	9,04
$80 < \phi < 400 \mu\text{m}$	15,18	1,373	0,21	13,58	2,06
$400 < \phi < 800 \mu\text{m}$	6,20	1,754	0,10	10,51	0,65
$0,8 < \phi < 1,6 \text{ mm}$	9,82	1,923	0,19	11,67	1,14
$1,6 < \phi < 4 \text{ mm}$	14,72	1,38	0,20	8,60	1,26
Total	100		1,45		14,15

Tableau 5 : Proportion et teneurs en Ni et Fe de chaque fraction de l'échantillon de saprolite ; la quantité dans la fraction est égale au produit de la teneur par la proportion.

Le facteur de calibration du FPXRF au travers d'un sac PVC pour le nickel étant de 1,67 (voir § 3.1.7), la teneur est donc de 2,42 % = $1,45 \times 1,67$ (valeur non communiquée). Le facteur de calibration du FPXRF au travers d'un sac PVC pour le fer étant de 1,62, la teneur est donc de 22,92 % = $14,15 \times 1,62$ (valeur communiquée : 21,86 %). La valeur de référence est assez proche de la valeur calculée.

b) Premier échantillon de latérite

Les teneurs en Ni et en Fe en fonction de la granulométrie sont présentées ci-dessous (illustration 35 et illustration 36). La barre d'erreur correspond aux valeurs minimum et maximum mesurées sur le lot (5 ou 10 mesures). La dispersion sur la mesure des teneurs est très faible sur les fines. Elle augmente avec la granulométrie en particulier pour le nickel.

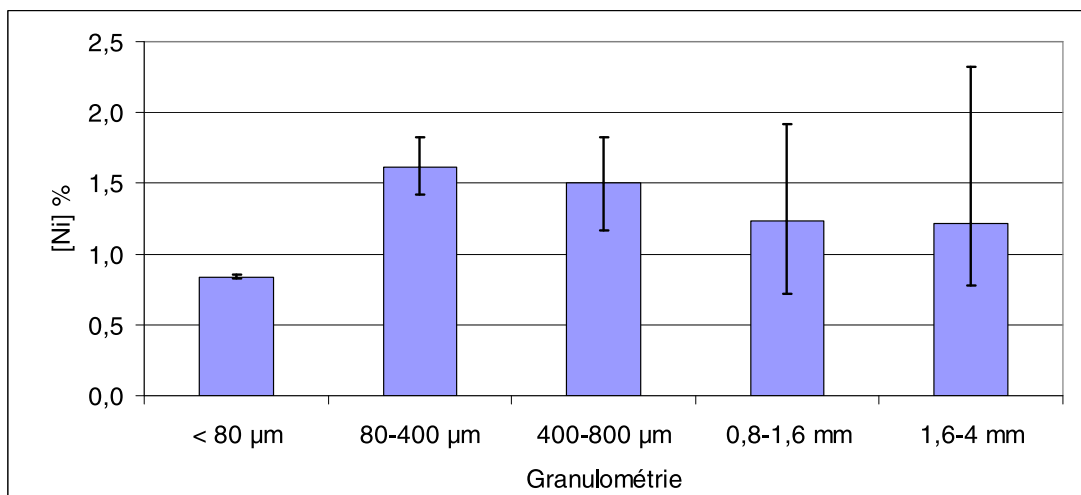


Illustration 35 : Teneurs en Ni (%) dans les différentes fractions d'un échantillon de latérite.

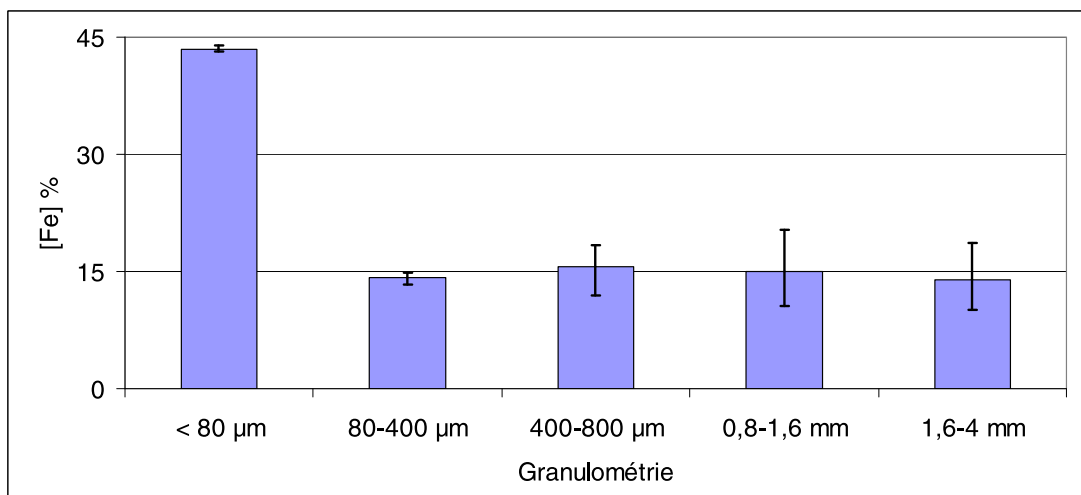


Illustration 36 : Teneurs en Fe (%) dans les différentes fractions d'un échantillon de latérite.

La fraction la plus importante (+90 %), les fines, porte majoritairement le fer (43,45 %) et minoritairement le nickel (0,839 %), mais en quantité le Ni (0,76 soit 85 % du Ni total) et le Fe (39,68 soit ~97 % du Fe total) sont tous les deux majoritaires dans la fraction fine. Les teneurs en Ni et en Fe sont plus ou moins homogènes dans les autres fractions (tableau 6).

Fraction	Proportion (%)	Teneur Ni	Quantité dans la fraction	Teneur Fe	Quantité dans la fraction
$\phi < 80 \mu\text{m}$	91,15	0,839	0,760	43,452	39,68
$80 < \phi < 400 \mu\text{m}$	5,70	1,617	0,092	14,264	0,81
$400 < \phi < 800 \mu\text{m}$	1,68	1,505	0,025	15,586	0,26
$0,8 < \phi < 1,6 \text{ mm}$	1,00	1,232	0,012	14,945	0,15
$1,6 < \phi < 4 \text{ mm}$	0,47	1,218	0,005	13,894	0,06
Total	100		0,894		40,96

Tableau 6 : Proportion et teneurs en Ni et Fe de chaque fraction de l'échantillon de latérite 1 ; la quantité dans la fraction est égale au produit de la teneur par la proportion.

Le facteur de calibration du FPXRF au travers d'un sac PVC pour le nickel étant de 1,67 (voir § 3.1.7), la teneur est donc de 1,49 % = $0,894 \times 1,67$ (valeur communiquée : 1,36 %). Le facteur de calibration du FPXRF au travers d'un sac PVC pour le fer étant de 1,62, la teneur est donc de 66,35 % = $40,96 \times 1,62$ (valeur communiquée : 61,16%). Les valeurs calculées sont plus élevées que les valeurs de référence d'environ 9 %.

c) Second échantillon de latérite

Les teneurs en Ni et en Fe en fonction de la granulométrie sont présentées ci-dessous (illustration 37 et illustration 38). La barre d'erreur correspond aux valeurs minimum et maximum mesurées sur le lot (5 ou 10 mesures).

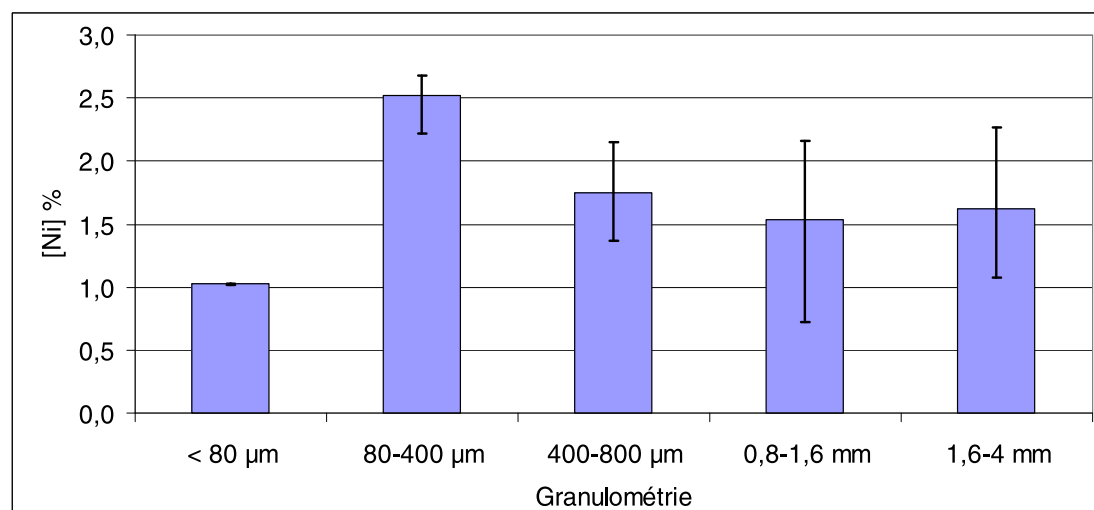


Illustration 37 : Teneurs en Ni (%) dans les différentes fractions du second échantillon de latérite.

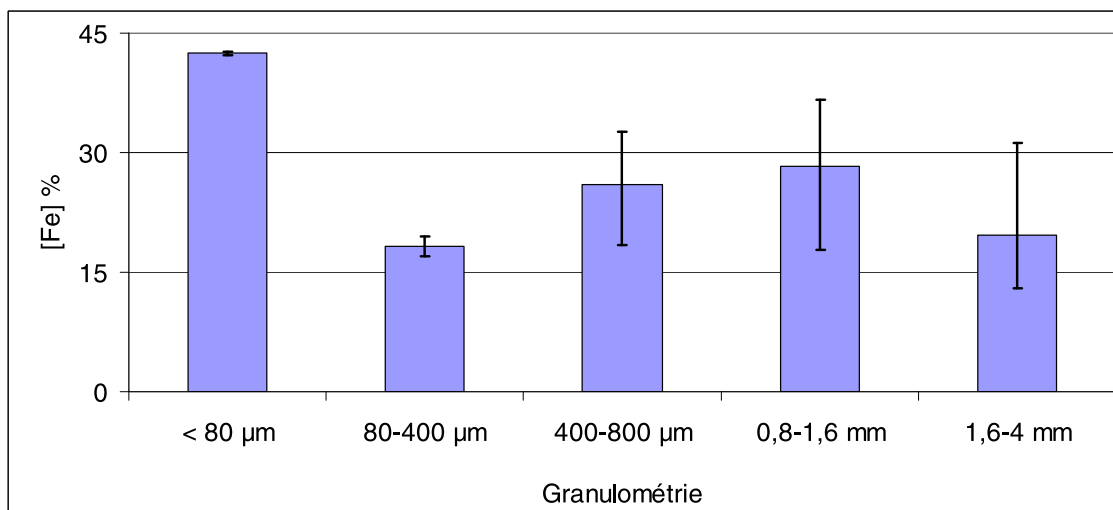


Illustration 38 : Teneurs en Fe (%) dans les différentes fractions du second échantillon de latérite.

Comme pour le premier échantillon de latérite, la fraction la plus importante (+80 %), les fines, porte majoritairement le fer et minoritairement le nickel. La dispersion sur la mesure des teneurs est très faible sur les fines. Elle augmente avec la granulométrie, en particulier pour le nickel (illustration 37). Comme pour le premier échantillon, le Ni et le Fe sont en quantités majoritaires dans la fraction fine : 0,84 de Ni soit 71 % du Ni total et 35,06 de Fe soit 90 % du Fe total (tableau 7).

Fraction	Proportion (%)	Teneur Ni	Quantité dans la fraction	Teneur Fe	Quantité dans la fraction
$\phi < 80 \mu\text{m}$	82,59	1,022	0,844	42,459	35,06
$80 < \phi < 400 \mu\text{m}$	6,10	2,532	0,154	18,488	1,12
$400 < \phi < 800 \mu\text{m}$	2,36	1,748	0,041	25,954	0,61
$0,8 < \phi < 1,6 \text{ mm}$	3,88	1,538	0,059	28,286	1,09
$1,6 < \phi < 4 \text{ mm}$	5,06	1,623	0,082	19,633	0,99
Total	100		1,18		38,87

Tableau 7 : Proportion et teneurs en Ni et Fe de chaque fraction de l'échantillon de latérite 2 ; la quantité dans la fraction est égale au produit de la teneur par la proportion.

Le facteur de calibration du FPXRF au travers d'un sac PVC pour le nickel étant de 1,67 (voir § 3.1.7), la teneur est donc de 1,97 % = $1,18 \times 1,67$ (valeur communiquée : 1,74 %). Le facteur de calibration du FPXRF au travers d'un sac PVC pour le fer étant de 1,62, la teneur est donc de 62,97 % = $38,87 \times 1,62$ (valeur communiquée :

56,56 %). Les valeurs calculées sont plus élevées que les valeurs de référence de 10 à 13 %.

d) Conclusions partielles

L'analyse de 3 échantillons granulo-classés montre que la dispersion sur la mesure des teneurs est très faible sur les fines mais qu'elle augmente avec la granulométrie. La différence avec les valeurs de référence peut s'expliquer de 2 manières. Il est possible que les teneurs de référence correspondent à un passant supérieur à celui utilisé avec le FPXRF (< 4 mm). Dans ce cas, les données ne sont pas directement comparables et il conviendrait de modifier les quantités dans les différentes fractions. D'autre part, le mode « Industriel Cu/Zn » est particulièrement adapté lorsque l'échantillon mesuré est fin et terreux, il l'est beaucoup moins lorsque la taille des particules augmente et que le matériau est induré.

Cette première étude sur la granulométrie est exploratoire, elle montre néanmoins qu'il est possible de retrouver des valeurs proches de la référence. Si la granulométrie d'un front peut être estimée, même partiellement (par exemple : matériau très terreux et altéré ou matériau moyennement altéré avec présence de grains millimétriques), une étude plus approfondie pourrait aboutir sur une procédure qui permette de compenser les teneurs et de fournir des incertitudes par type de faciès. Pour être complète, l'étude devra également être menée conjointement avec l'humidité puisque les 2 paramètres, humidité et granulométrie, sont probablement liés (l'influence de l'humidité peut dépendre de la granulométrie).

3.1.5. Détection du magnésium sous Hélium

Le seuil de détection sans hélium se situe aux alentours de 10 à 12 % (MgO) pour une durée de mesure de 30 secondes avec le 4^{ème} filtre. Sous hélium, il est d'environ 1,8 % (MgO) pour une durée de mesure de 300 secondes. D'après les quelques mesures effectuées sous hélium, l'augmentation de la durée de mesure ne permet pas de diminuer ce seuil. L'effet de cette augmentation est cependant visible sur l'écart-type 2σ (niveau de confiance de 95 %) qui passe de 0,170 à 0,075 lorsque le temps augmente de 90 à 330 secondes (illustration 39). La mesure n'est donc stable qu'après plusieurs minutes, ce qui rend l'appareil inadapté à la mesure du magnésium sous hélium sur le terrain. En revanche, l'analyse sous hélium reste envisageable sur les sondages en atelier (illustration 40).

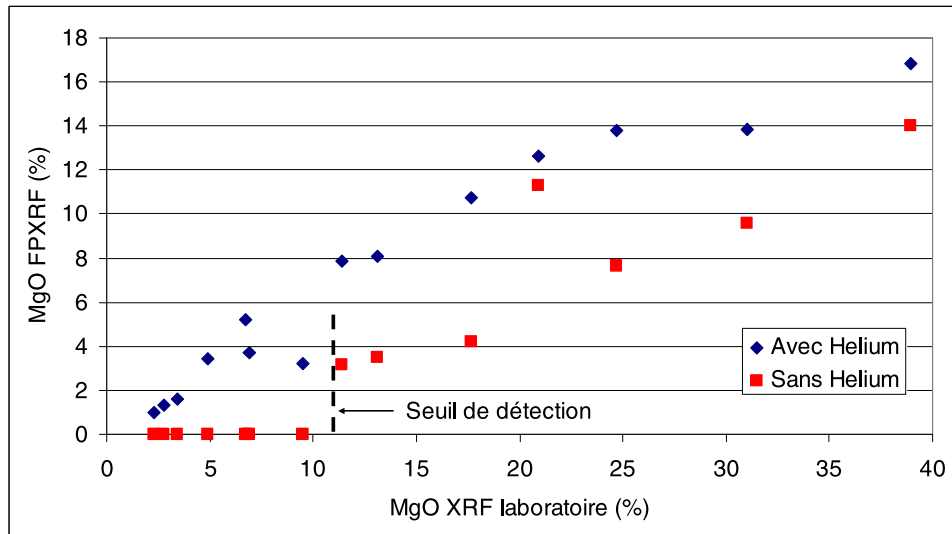


Illustration 39 : Analyse du Mg avec et sans l'utilisation d'une purge à l'hélium.



Illustration 40 : Analyse par FPXRF équipé d'une purge à l'hélium.

3.1.6. Base de sapolites pulvérisées à 125 µm (104 échantillons)

L'intérêt de travailler dans un premier temps sur une base d'échantillons secs⁹ et pulvérisés permet de déterminer les capacités et les limites d'une mesure de fluorescence X portable, en s'affranchissant des paramètres telles que l'humidité et la granulométrie. Il s'agit d'une étape importante puisqu'elle fixe le seuil de ce que l'on peut atteindre *in situ*.

Chaque échantillon de la base est pastillé selon la méthode décrite précédemment. La pastille est ensuite analysée au FPXRF en une seule passe. La durée de la mesure est de 90 secondes et les 4 filtres sont utilisés (30', 15', 15', 30') pour quantifier le maximum d'éléments. Si l'objectif n'est de viser que quelques éléments, en particulier le nickel et le fer, il est préférable de n'activer que le premier filtre et de multiplier les mesures.

a) Analyse du nickel

Pour les 104 échantillons de sapolite (illustration 41) il y a une bonne corrélation entre les analyses du nickel par XRF au laboratoire et par FPXRF ($R^2 = 0,9892$). On observe des écarts plus importants (illustration 42) entre les mesures pour des échantillons présentant des teneurs en nickel supérieures à 3 % (écart absolu jusqu'à 0,52) par rapport aux échantillons présentant des teneurs en nickel inférieures à 3 % (écart absolu max 0,28). L'explication des échantillons notés 1 et 2 sur l'illustration 42 est donné dans le § b) Analyse du fer.

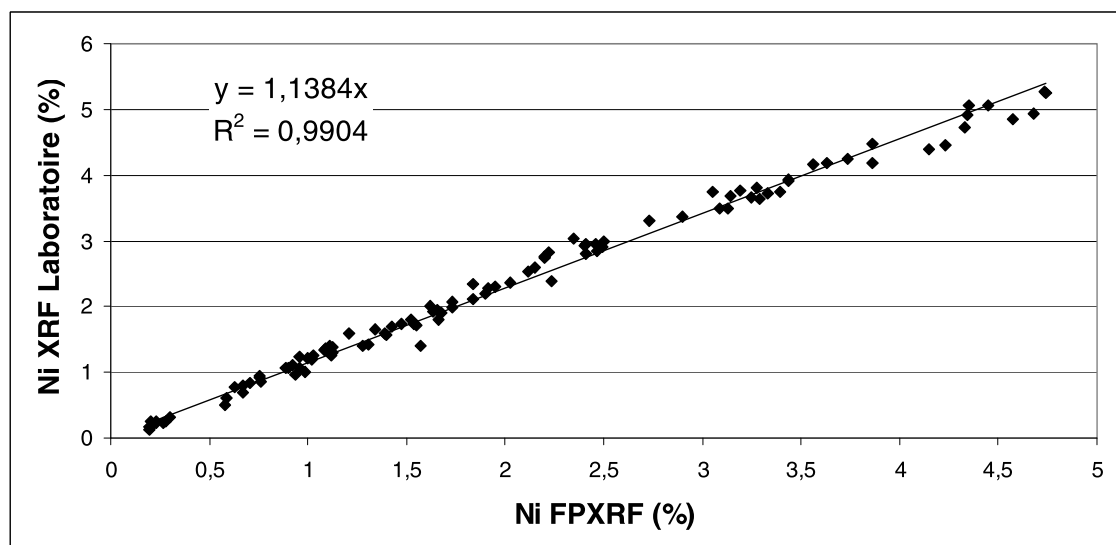


Illustration 41 : Corrélation entre les données de XRF laboratoire et de l'appareil portable (FPXRF) pour le nickel.

⁹ Conservation dans des piluliers aux conditions climatiques ambiantes (humidité résiduelle de quelques pourcents)

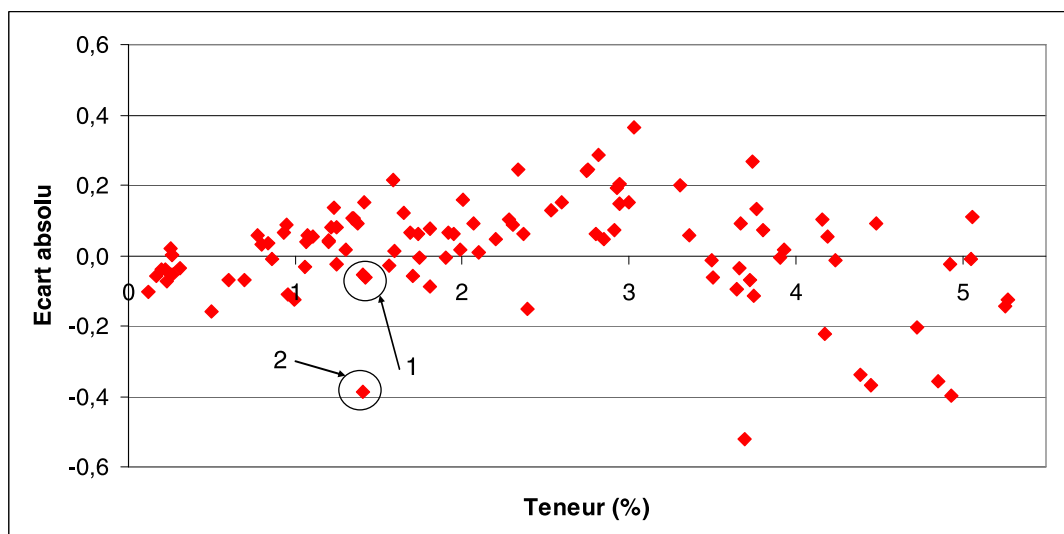


Illustration 42 : Ecart absolu (XRF Laboratoire - FPXRF) après calibration du Nickel.

Le tableau 8 indique le pourcentage des échantillons dont les valeurs absolues des écarts appartiennent à une même classe, l'intervalle étant de 0,1 %. La très grande majorité des écarts est compris dans les intervalles [0-0,1[et [0,1-0,2 [(Ni ± 0,1) %.

Classe	[0-0,1[[0,1-0,2[[0,2-0,3[[0,3-0,4[[0,4-0,5[[0,5-0,6[
%	59,43	25,47	8,49	5,66	0	0,94

Tableau 8 : % d'échantillons par classe d'écart – Nickel.

Après calibration, les teneurs corrigées ont tendance à être sous-estimées en dessous de 3 % de nickel (référence > FPXRF, l'écart est donc positif). Au-delà, la tendance s'inverse mais il est probable que cette situation soit due au jeu de données et à la configuration de la mesure, voir même aux données de référence. On pourrait imaginer utiliser 2 calibrations différentes (tableau 9), issues de fonction affines ($b \neq 0$) ou linéaires ($b = 0$), pour corriger plus finement les écarts. Une analyse plus approfondie, en particulier sur des échantillons à forte teneur en nickel, serait à envisager.

Fonction	Teneur < 3%	Teneur > 3%
Linéaire	$y = 1,1814 x$	$y = 1,1148 x$
Affine	$y = 1,2153 x - 0,0588$	$y = 0,9724 x + 0,5501$

Tableau 9 : Calibrations en fonction des teneurs en Ni < ou > à 3 %.

Quelques valeurs s'écartent fortement de la référence et une analyse des autres teneurs ne permet pas d'en expliquer la raison. Ces écarts peuvent provenir de la mesure de référence qui n'est pas toujours exempte d'erreur ou de la mesure FPXRF

(variabilité spatiale due la présence de grains, variabilité temporelle etc.). La prise de plusieurs mesures sur différentes zones d'un même échantillon doit permettre de limiter l'erreur de la mesure avec le FPXRF.

b) Analyse du fer

Les mesures du fer des 104 échantillons de saprolite (illustration 43) montrent une bonne corrélation entre les analyses de XRF au laboratoire et les analyses du FPXRF ($R^2 = 0,9863$).

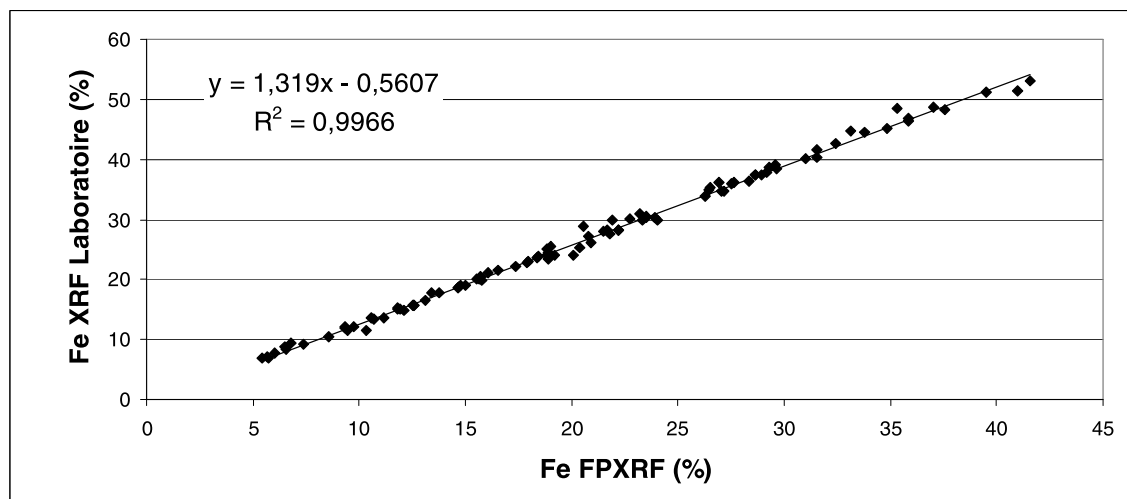


Illustration 43 : Corrélation entre les données de XRF laboratoire et de l'appareil portable (FPXRF) pour le fer.

La grande majorité des écarts absolus est limitée à ± 1 ($\text{Fe} \pm 1$ en %). Deux échantillons notés 1 et 2 sur l'illustration 44 présentent cependant des écarts importants, -8, le FPXRF surestimant la teneur en fer. Ces deux échantillons ne montrent pas d'écarts importants pour les teneurs en Ni (illustration 42).

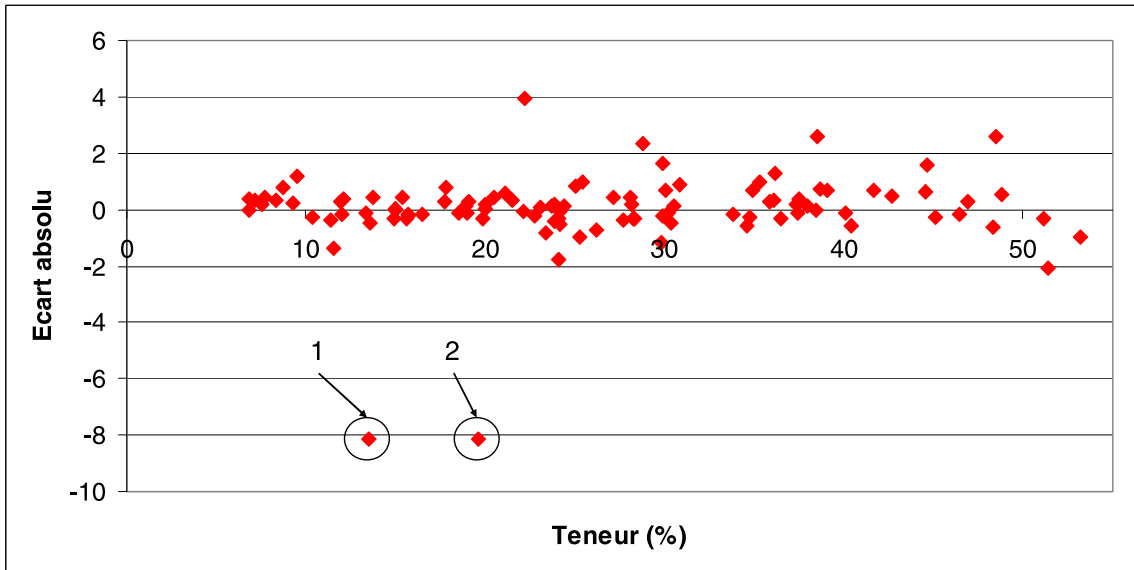


Illustration 44 : Ecart absolu (XRF Laboratoire - FPXRF) après calibration du fer.

Le tableau 10 indique le pourcentage des échantillons dont les valeurs absolues des écarts appartiennent à une même classe, l'intervalle étant de 1 %. La très grande majorité des écarts est compris dans l'intervalle [0-1[: (Fe ± 1) %.

Classe	[0-1[[1-2[[2-3[[3-4[[4-5[[5-6[[6-7[[7-8[[8-9[
%	86,53	6,73	3,85	0,96	0	0	0	0	1,92

Tableau 10 : % d'échantillons par classe d'écart – Fer.

Par rapport aux autres échantillons de la base, l'échantillon noté 1 sur les illustration 42 et illustration 44, possède une faible teneur en fer (13,46 %) mais une forte teneur en manganèse (4,48 %). Le fer est surestimé par le FPXRF (18,86 % avant correction) alors que le manganèse est sous-estimé (1,49 % avant correction). Les raies $K\alpha_1$ du fer et $K\beta_1$ du manganèse sont confondues (respectivement 6,404 et 6,49 keV) dans le même lobe du spectre, à l'instar du fer et du cobalt (illustration 45). Les teneurs du fer et du manganèse sont peut être difficiles à estimer correctement lorsqu'elles sont faibles pour le fer mais importantes pour le manganèse. La base ne contient cependant pas d'autres exemples qui permettraient de confirmer ou non cette explication.

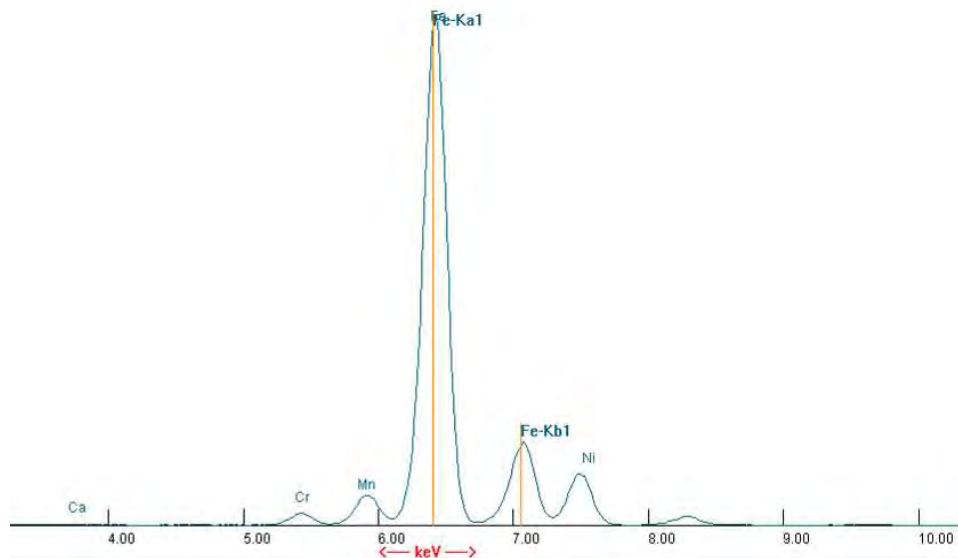


Illustration 45 : Position des raies du fer.

L'analyse de l'échantillon noté 2 (illustration 42 et illustration 44) ne permet pas de conclure à partir des autres teneurs. L'enlever de la base permet cependant de supprimer l'un des plus forts écarts observés pour le nickel (-0,4). Il est donc probable que l'une des analyses (référence ou FPXRF) soit erronée ou imprécise (échantillonnage, variabilité spatiale, etc).

c) Analyse globale

En théorie, les droites de régression devraient toutes passer par l'origine ($b = 0$). Dans certains cas, en particulier lorsqu'aucune teneur n'est proche de 0 pour l'élément considéré, la régression est meilleure (R^2 plus élevé) lorsque la droite ne passe pas par l'origine et que la droite de régression est sous la forme $y = ax + b$ ($b \neq 0$).

Après « nettoyage »¹⁰ de la base, les différents coefficients des droites de régression des principaux éléments sont présentés dans le tableau 11. Les droites de régression sont présentées dans l'annexe 5.

	Ni	Fe	Co	Mn	Cr	Ca	Al	Si	Mg
a	1,14	1,32	1,08	0,85	1,49	1,75	1,64	2,34	1,53
b	0,00	-0,56	0,00	0,00	0,00	-0,14	1,33	-7,55	11,65

Tableau 11 : Coefficients des droites de régression des principaux éléments pour les saprolites.

¹⁰ Elimination des valeurs proches du seuil de détection pour les éléments légers et des quelques valeurs problématiques pour le manganèse, fer et nickel (échantillon 1 et 2 de des illustrations 41 et 43).

Le tableau 12 renseigne sur le coefficient de détermination R^2 (carré du coefficient de corrélation). Il indique le pourcentage de variation expliquée par la relation entre les deux variables (FPXRF et référence). Le coefficient de détermination est élevé pour le nickel, le fer, le manganèse et le chrome ($> 0,95$), mais il est plus faible pour le cobalt et les éléments légers. Cela signifie que pour les premiers, la relation entre la référence et le FPXRF est fortement linéaire. Pour les seconds, les points s'écartent d'avantage de la droite de régression. Les raisons peuvent être multiples : effet de matrice, interférence, présence de grains, nombre important d'échantillons de faibles teneurs et/ou en limite de détection, etc.

	Ni	Fe ₂ O ₃	Co	MnO	Cr ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
T_{moy}	2,296	26,602	0,121	0,451	1,156	0,345	4,612	36,437	21,693
T_{min}	0,119	6,820	0,010	0,041	0,261	0,007	0,212	8,553	4,521
T_{max}	5,269	53,196	0,843	4,240	3,936	2,961	15,460	54,162	39,648
R²	0,9904	0,9966	0,8456	0,9854	0,9596	0,8203	0,8857	0,8880	0,7074
σ	0,14	0,70	0,05	0,08	0,14	0,19	0,99	2,83	4,09
CV (%)	6,03	2,56	42,80	18,50	12,37	48,58	21,54	7,77	18,85

Tableau 12 : Ensemble des paramètres statistiques élémentaires des principaux éléments (R^2 : coefficient de détermination, σ : écart-type de prévision et CV : coefficient de variation ou écart-type divisé par la moyenne de la série).

Le tableau 12 renseigne également sur l'écart-type corrigé σ (niveau de confiance à 68 %) et sur le Coefficient de Variation (CV). L'écart-type est calculé par la relation [14].

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (R_i - Nc_i)^2} \quad [14]$$

où R_i est la mesure de référence (XRF ou ICP) de la $i^{\text{ème}}$ mesure, Nc_i la mesure FPXRF corrigée par les facteurs de calibration a et b et p le nombre de mesures.

L'écart-type mesure la dispersion de la série de données autour de la moyenne (droite de régression), le niveau de confiance étant de 68 %. Cela signifie que 68 % de la population est situé dans l'intervalle $[m - \sigma ; m + \sigma]$. Si Nb est la mesure brute, on pourra donc écrire la relation [15] suivante :

$$Nc = (a \times Nb + b) \pm \sigma \quad [15]$$

L'écart-type peut cependant donner l'impression que le cobalt est finalement bien moins dispersé que le fer, ce qui serait en contradiction avec le coefficient de détermination. L'écart-type n'est cependant pas normalisé, il ne permet donc pas de

comparer des séries de moyennes différentes entre elles. Pour cela, on utilise le coefficient de variation qui correspond à l'écart-type divisé par la moyenne de la série.

Dans le cas particulier du cobalt, la dispersion des données est en partie due aux interférences avec le fer. En effet, les raies $K\alpha_1$ (6,93 keV) et $K\alpha_2$ (6,915 keV) du cobalt sont à proximité de la raie $K\beta_1$ du fer (7,058 keV). Lorsque la teneur en fer est importante, les 3 raies sont noyées dans un même lobe du spectre (annexe 6), l'algorithme de détection peine à les séparer correctement. L'illustration 46 montre l'évolution croissante des erreurs sur le cobalt en fonction de la teneur en fer.

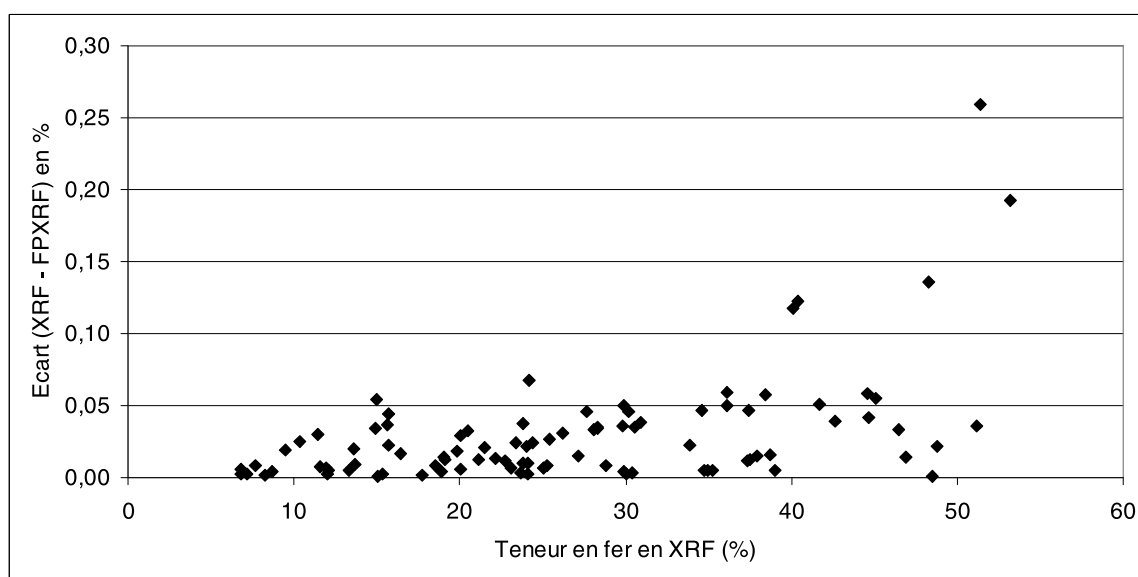


Illustration 46 : Evolution des écarts entre la teneur XRF et la teneur FPXRF du cobalt en fonction de la teneur en fer.

Une quarantaine d'échantillons de latérites broyés à 125 μm ont été analysés avec le FPXRF. Les résultats sont encourageants mais demandent une préparation importante de l'échantillon (Annexe 6). La version XL3t GOLDD+ actuellement commercialisée ne permet pas une meilleure détection du cobalt. D'autres études devront donc être entreprises pour déterminer les améliorations effectives à apporter pour les futures générations d'instruments.

d) Base de test (8 échantillons)

Afin de valider les facteurs de calibration obtenus précédemment, l'un des partenaires miniers du programme a fourni un lot supplémentaire de 8 échantillons de saprolites pulvérisés. Ces échantillons, dont les teneurs sont dans la plage des teneurs de la base initiale, ont été pastillés puis mesurés en aveugle. Après application des facteurs de calibration du tableau 6, les données (FPXRF cal.) ont été comparées aux données de référence (XRF labo). Elles sont présentées dans le tableau 13.

Ech.	Technique	Ni	Fe	Co	Mn	Cr	Ca	Al	Si	Mg
1	FPXRF cal.	3,60	24,62	0,10	0,33	0,84	0,07	1,41	34,33	15,55
	XRF labo	3,64	24,10	0,07	0,39	0,99	0,14	1,51	37,10	20,50
2	FPXRF cal.	3,76	25,44	0,10	0,36	0,90	0,10	1,95	34,14	20,98
	XRF labo	3,79	24,90	0,07	0,40	1,05	0,13	1,57	36,30	20,30
3	FPXRF cal.	2,93	24,28	0,07	0,34	0,84	0,15	1,56	37,17	18,62
	XRF labo	2,98	23,7	0,06	0,40	0,91	0,15	1,42	39,30	19,10
4	FPXRF cal.	2,89	24,04	0,07	0,35	0,78	0,11	1,74	37,31	15,30
	XRF labo	2,95	23,70	0,06	0,4	0,91	0,16	1,43	39,90	19,20
5	FPXRF cal.	2,92	24,58	0,08	0,36	0,76	0,07	1,67	37,57	16,57
	XRF labo	2,98	24,00	0,06	0,41	0,93	0,16	1,46	39,70	19,00
6	FPXRF cal.	2,84	24,74	0,08	0,37	0,84	0,10	1,51	39,29	14,86
	XRF labo	2,93	24,00	0,06	0,42	0,96	0,16	1,47	39,6	18,60
7	FPXRF cal.	2,82	24,10	0,09	0,36	0,80	0,13	1,85	37,91	14,98
	XRF labo	2,88	23,60	0,06	0,42	0,96	0,17	1,46	40,5	19,10
8	FPXRF cal.	2,83	24,44	0,07	0,37	0,87	0,10	1,33	39,21	16,27
	XRF labo	2,93	23,90	0,06	0,42	1,00	0,16	1,50	39,80	18,70

Tableau 13 : Teneurs mesurées au FPXRF calibrées par les coefficients du Tableau 11 comparées aux données de XRF laboratoire.

Si l'on regarde plus particulièrement les résultats du Ni et du Fe (illustration 47 et illustration 48), on observe que la calibration des teneurs du FPXRF à partir des droites de régression établies avec la base de données des 104 saprolites ne permet pas de retrouver exactement les mêmes valeurs. Les teneurs en Ni du FPXRF calibrées sont sous estimées par rapport aux teneurs de XRF laboratoire alors que les teneurs en Fe du FPXRF calibrées sont sur estimées. Les 2 lots ayant été analysés par le même appareil portable, il conviendrait de déterminer les écarts entre les deux instruments de laboratoire utilisés. Malgré cela, les points de mesure sont dans la zone d'incertitude déterminée précédemment (illustration 47 et illustration 48).

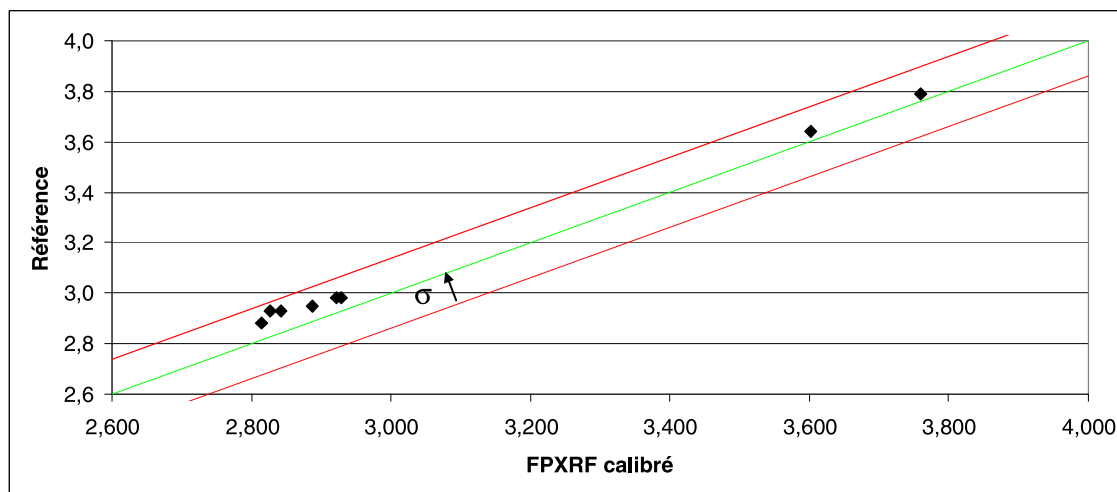


Illustration 47 : Corrélation entre les données de XRF laboratoire et de l'appareil portable (FPXRF) du nickel ; en vert la bissectrice et en rouge par les bornes supérieures et inférieures de σ de 0,14.

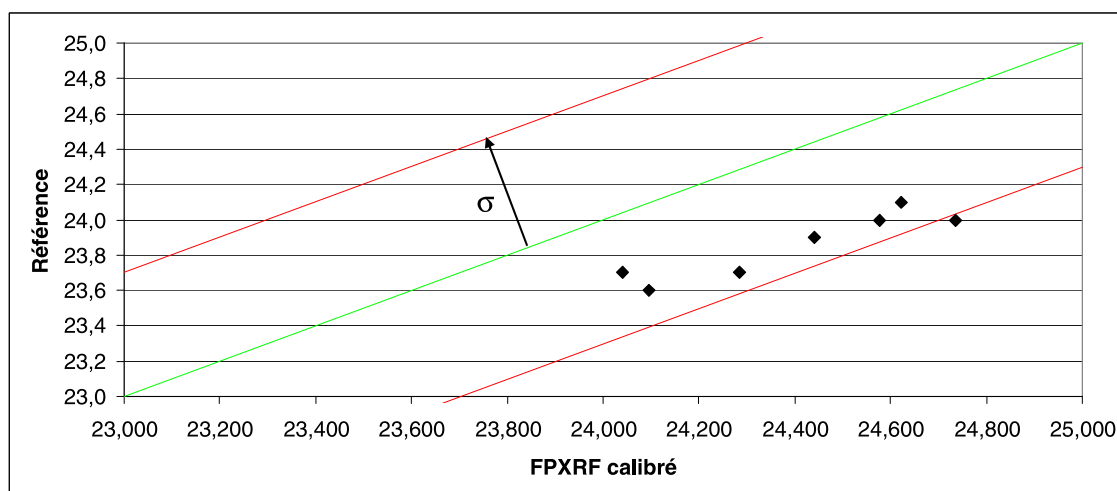


Illustration 48 : Corrélation entre les données de XRF laboratoire et de l'appareil portable (FPXRF) du fer ; en vert la bissectrice et en rouge par les bornes supérieures et inférieures de σ de 0,7.

3.1.7. Base de latérites pulvérisées à 125 μm (110 échantillons)

En plus des mêmes tests effectués avec la base de saprolite, la base de latérites a été utilisée pour tester l'effet de la nature des conditionnements des échantillons lorsque ceux-ci sont analysés au travers d'un sac plastique ou encore au travers d'un sac papier.

La tête du FPXRF est rarement en contact direct avec les matériaux à analyser afin de la protéger car il n'y a qu'un simple film Mylar® entre le tube X et l'extérieur. Pour

augmenter la protection, en particulier sur front, Il est possible d'ajouter un film Kapton® autocollant dont les dimensions sont adaptées à la tête de mesure de l'instrument. L'ajout de ce film supplémentaire doit être pris en compte lors de la calibration du FPXRF. Par ailleurs, les matériaux peuvent être conditionnés dans des sacs papiers ou plastiques (sondages destructifs par exemple). Si l'on souhaite mesurer l'échantillon à travers un sac, il convient là aussi de l'intégrer dans la calibration. Les conditionnements testés sont : un film Kapton®, un papier kraft et un sac d'échantillonnage en PVC de 110 µm d'épaisseur.

A noter que les conditionnements testés ne permettent pas la mesure du silicium et de l'aluminium (éléments légers) alors qu'elle est possible lorsque l'échantillon est en contact direct avec la tête de mesure. Dans tous les cas de figure, la mesure du magnésium n'est pas possible en dessous d'un certain seuil (paragraphe 3.1.5).

A l'instar de la base de saprolites, la durée totale des mesures est de 90 secondes (30", 15", 15", 30").

Remarque : le film Kapton® est utilisé par certains mineurs pour protéger la tête de l'instrument des salissures, en particulier sur front. Les calibrations sont en général effectuées en laboratoire dans un environnement relativement sec. Les caractéristiques du Kapton® peuvent cependant varier selon l'humidité ambiante, rien n'indique aujourd'hui qu'il se comporte de manière identique vis-à-vis des rayons X lorsqu'il est plus ou moins humide (par contact avec l'échantillon).

a) Analyse du nickel

Les mesures du nickel des 110 échantillons de latérite sans conditionnement (Illustration 49) montrent une bonne corrélation entre les analyses de laboratoire (XRF) et les analyses du FPXRF ($R^2 = 0,9951$), la pente (b) est différente de celle calculée pour les saprolites mais les écarts observés sont plus faibles (illustration 50).

Les pentes augmentent fortement dès que les échantillons sont conditionnés quelle que soit la matière utilisée (Kapton®, PVC ou papier). A noter, les bonnes corrélations entre les analyses de XRF au laboratoire et les analyses du FPXRF quel que soit le conditionnement (illustration 49).

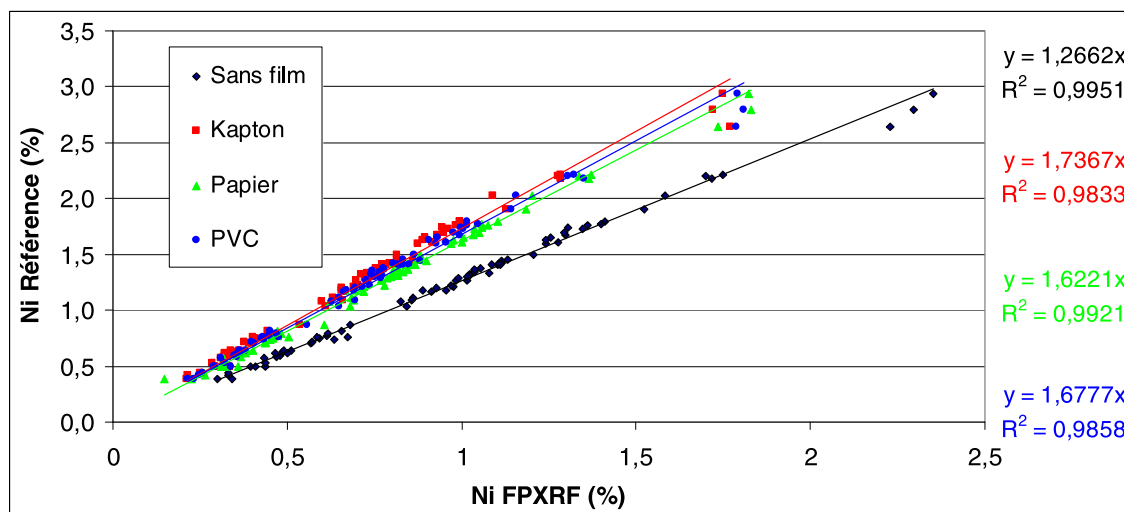


Illustration 49 : Influence du conditionnement des matériaux sur leur teneur en nickel.

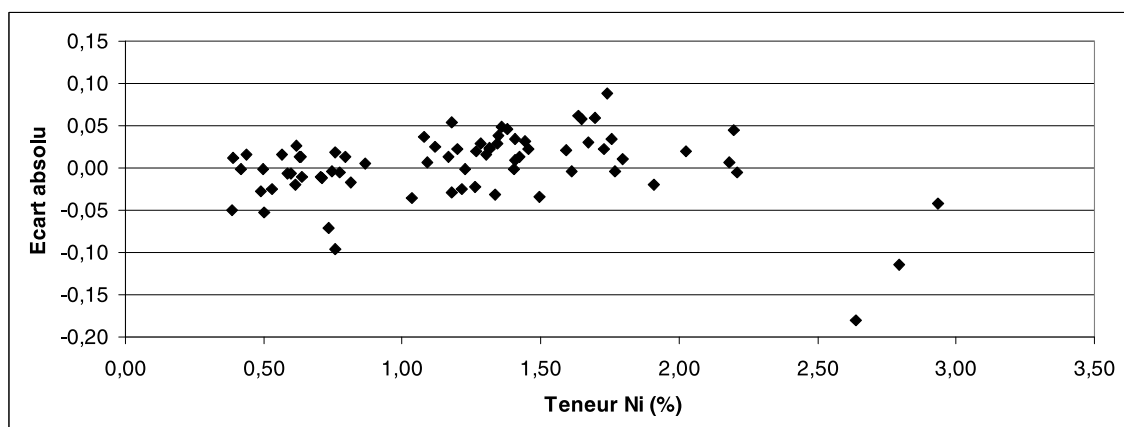


Illustration 50 : Ecart absolu (XRF laboratoire - FPXRF) après calibration du Nickel.

La majorité des écarts sur l'ensemble des 110 échantillons est inférieure à 0,1 (tableau 14).

Classe	[0,000-0,025[[0,025-0,050[[0,050-0,075[[0,075-0,100[[0,100-0,125[[0,125-0,150[[0,150-0,175[[0,175-0,200[
%	58,9	26,0	9,6	2,7	1,4	0,0	0,0	1,4

Tableau 14 : % d'échantillons par classe d'écart - Nickel.

b) Analyse du fer

Les mesures du fer des 110 échantillons de latérite sans conditionnement (illustration 51) montrent une bonne corrélation entre les analyses de laboratoire (référence = XRF) et les analyses du FPXRF ($R^2 = 0,9939$), la pente (b) est différente de celle calculée pour les saprolites et les écarts observés sont du même ordre de grandeur (Illustration 52).

Les pentes augmentent fortement dès que les échantillons sont conditionnés quel que soit la matière utilisée (Kapton®, PVC ou papier). A noter, les bonnes corrélations entre les analyses de XRF au laboratoire et les analyses du FPXRF quel que soit le conditionnement (illustration 51).

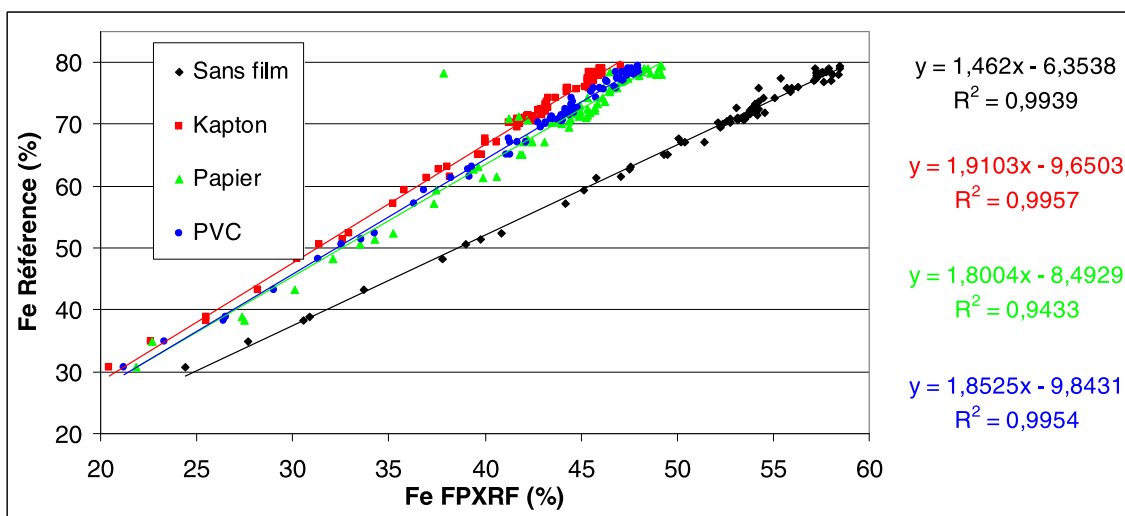


Illustration 51 : Influence du conditionnement des matériaux sur leur teneur en fer.

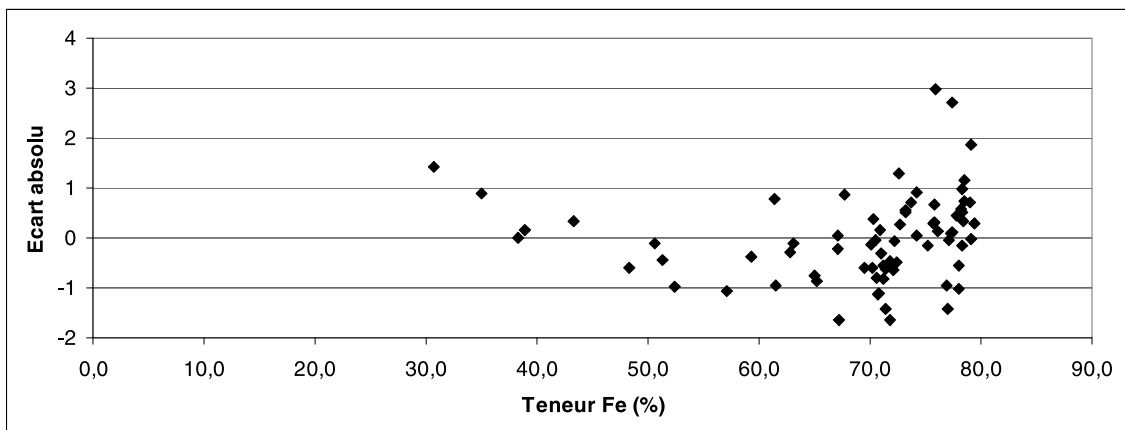


Illustration 52 : Ecart absolu (XRF laboratoire-FPXRF) après calibration du Fer.

Les écarts sur l'ensemble des 110 échantillons sont principalement confinés aux 3 premières classes, l'erreur est donc inférieure à 1,5 (tableau 15).

Classe	[0-0,5[[0,5-1[[1-1,5[[1,5-2[[2-2,5[[2,5-3[
%	43,8	37	12,3	4,1	0	2,7

Tableau 15 : % d'échantillons par classe d'écart - Fer.

c) Analyse globale

Les paramètres des droites de régression des principaux éléments sont regroupés dans le tableau 16.

A l'exception du cobalt, tous les autres éléments voient la pente de la droite de régression augmenter lorsque qu'un film est utilisé que cela soit du Kapton®, du papier ou du PVC, le film atténuant le faisceau de rayons X (primaire et secondaire).

Dans le cas du cobalt, le phénomène est inverse. En effet, les coefficients diminuent en présence des films, en particulier pour le Kapton® et dans une moindre mesure pour le papier kraft. Le Kapton® est parfois enduit de cobalt (cobalt-coated Kapton®), et bien que la composition du matériau testé ne soit pas connue, l'analyse des données montre que les valeurs sont augmentées d'une constante voisine de 0,16. Si l'on soustrait cette valeur aux données obtenues avec le film Kapton®, la pente de la droite de régression passe de 0,7432 à 2. Il est donc fort probable que les matériaux testés contiennent plus ou moins du cobalt.

Fluo X labo	FPXRF	Sans film	Film Kapton®	Papier	PVC
Ni	Ni	$y = 1,26x$	$y = 1,7367x$	$y = 1,6221x$	$y = 1,6777x$
Fe ₂ O ₃	Fe	$y = 1,46x-6,35$	$y = 1,91x-9,65$	$y = 1,8x-8,49$	$y = 1,85x-9,84$
Co	Co	$y = 1,20x$	$y = 0,7432x$	$y = 0,9671x$	$y = 1,186x$
Cr ₂ O ₃	Cr	$y = 1,62x$	$y = 2,37x$	$y = 2,39x$	$y = 2,13x$
Mn	Mn	$y = 1,07x$	$y = 1,32x$	$y = 1,31x$	$y = 1,27x$
SiO ₂	Si	$y = 2,06x$	/	/	/
Al ₂ O ₃	Al	$y = 1,5x+1$	/	/	/

Tableau 16 : Droites de régression des principaux éléments en fonction du conditionnement pour les latérites.

En terme statistique, le tableau 17 montre que le coefficient de détermination R^2 est élevé pour l'ensemble des éléments, en dehors une nouvelle fois du cobalt. L'écart-type obtenu pour le nickel est plus faible dans les latérites que dans les saprolites, mais la teneur moyenne en nickel est aussi plus faible. Le Coefficient de Variation (CV), qui tient compte de la teneur moyenne, passe néanmoins de 6 à 3,3 %, ce qui confirme que pour les latérites, les points sont d'avantages resserrés autour de la droite de régression. Pour le fer, les résultats sont aussi légèrement meilleurs. Pour les autres éléments présentés dans le tableau 17, on notera également une amélioration des résultats par rapport aux saprolites, en particulier pour l'aluminium. La configuration du FPXRF ayant servi à la mesure des bases de saprolites et de latérites étant identique, il est possible d'avancer plusieurs hypothèses permettant d'expliquer l'amélioration globale des résultats sur latérites par rapport aux saprolites. D'une part, les instruments analytiques de laboratoire sont différents, il est donc possible que leurs performances soient différentes vis-à-vis, en particulier, des éléments légers. D'autre part, les latérites et les saprolites sont des matériaux de natures différentes, les latérites sont sans doute plus homogènes. Notons également que la teneur moyenne en fer est plus importante dans les latérites tandis que le silicium est plus important dans les saprolites. L'estimation des teneurs fait intervenir des calculs et des compensations complexes, le fait d'avoir une phase majoritaire peut avoir des conséquences sur l'estimation des autres éléments (effet de matrice).

	Ni	Fe ₂ O ₃	Co	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
T _{moy}	1,23	68,96	0,15	1,24	3,13	7,66	3,53
T _{min}	0,38	30,75	0,03	0,37	0,94	2,25	0,63
T _{max}	2,94	79,42	0,71	8,04	5,59	39,37	35,60
R ²	0,9951	0,9939	0,7941	0,9911	0,9384	0,9848	0,9988
σ	0,04	0,88	0,05	0,11	0,24	0,58	0,20
CV(%)	3,3	1,3	37,5	8,8	7,5	7,5	5,7

Tableau 17 : Ensemble des paramètres de statistiques élémentaires des principaux éléments (R^2 : coefficient de détermination, σ : écart-type de prévision et CV : coefficient de variation ou écart-type divisé par la moyenne de la série).

d) Base de test (32 échantillons)

La base de test est composée de 32 échantillons de latérite pulvérisés à 125 µm et pastillés. Cette seconde série d'échantillons provient d'un autre partenaire du programme, il est donc intéressant de vérifier si les coefficients de calibration déterminés sur la première base conviennent à la seconde. Dans les deux cas, les

données de laboratoire (référence) sont obtenues par fluorescence X mais sur deux instruments différents. Les différents coefficients des droites de régression des principaux éléments sont présentés dans le tableau 18.

	Sans film		Film Kapton®	
	Série 1	Série 2	Série 1	Série 2
Ni	$y = 1,26x$	$y = 1,24x$	$y = 1,74x$	$y = 1,68x$
Fe	$y = 1,46x-6,35$	$y = 1,32x-0,2$	$y = 1,91x-9,65$	$y = 1,7x-2,1$
	$y = 1,34x$	$y = 1,68x$	$y = 1,31x$	$y = 1,66x$
Co	$y = 1,20x$	$y = 1,23x$	$y = 0,74x$	$y = 1,14x$
Cr	$y = 1,62x$	$y = 1,83x$	$y = 2,37x$	$y = 2,69x$
Mn	$y = 1,07x$	$y = 0,84x$	$y = 1,32x$	$y = 1,05x$
Si	$y = 2,06x$	$y = 1,86x$	/	/
Al	$y = 1,5x+1$	$y = 1,4x+1,6$	/	/
	$y = 1,62x$	$y = 1,86x$	/	/

Tableau 18 : Variation des droites de calibration en fonction des éléments, du conditionnement et des appareils analytiques.

Dans le cas du nickel, du fer et du cobalt, les valeurs sont très proches pour les 2 séries lorsque l'ordonnée à l'origine est nulle ($b = 0$). Lorsque pour le fer, on permet à b d'être non nul, les deux fonctions sont sensiblement différentes car la régression se fait avec un degré de liberté supplémentaire. Si l'on trace les 2 fonctions sur la plage des teneurs en fer, il apparaît néanmoins que les écarts sont mineurs.

Pour les autres éléments, on notera que les coefficients directeurs des droites sont plus importants pour la première série, exception faite de l'aluminium. Les plages de valeurs sont comparables entre les 2 séries, sauf peut-être pour le silicium et l'aluminium. Les données ne sont cependant pas réparties uniformément, il y a plus d'échantillons présentant de faibles valeurs que d'échantillons riches en certains éléments. Ce déséquilibre explique, au moins en partie, que les coefficients des régressions diffèrent d'une série à l'autre. Pour le nickel (illustration 53) et le fer (illustration 54), ce problème est moins visible puisque les bases sont construites sur ces éléments, les teneurs sont donc correctement réparties. Les appareils analytiques de laboratoire, qui servent de référence au calage du FPXRF, peuvent également délivrer des résultats légèrement différents d'un appareil à l'autre, en particulier pour les éléments autres que le fer et le nickel.

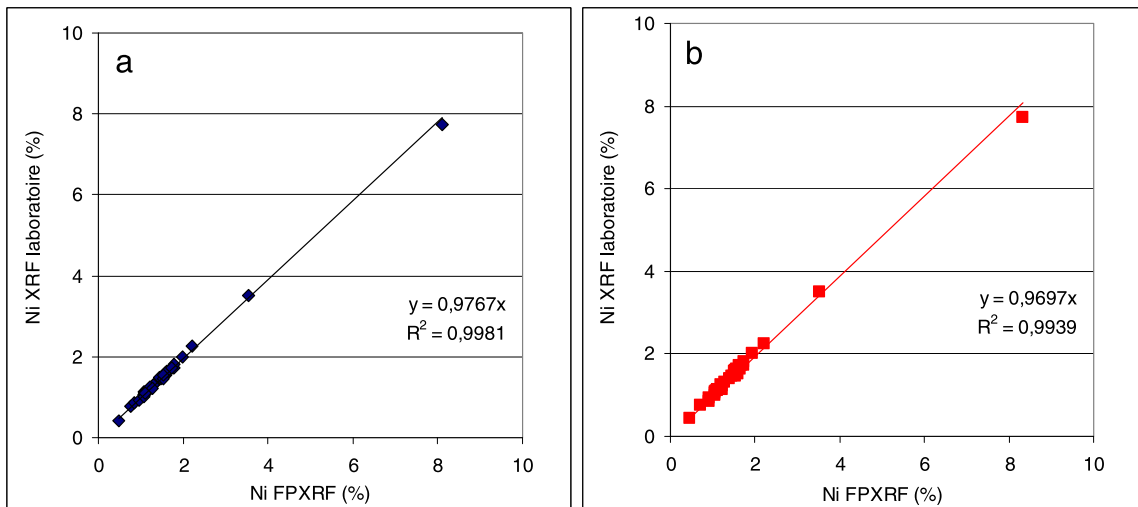


Illustration 53 : Corrélation des teneurs en Ni entre le XRF laboratoire et le FPXRF. (a) analyse directe sans film et (b) analyse au travers d'un film Kapton®.

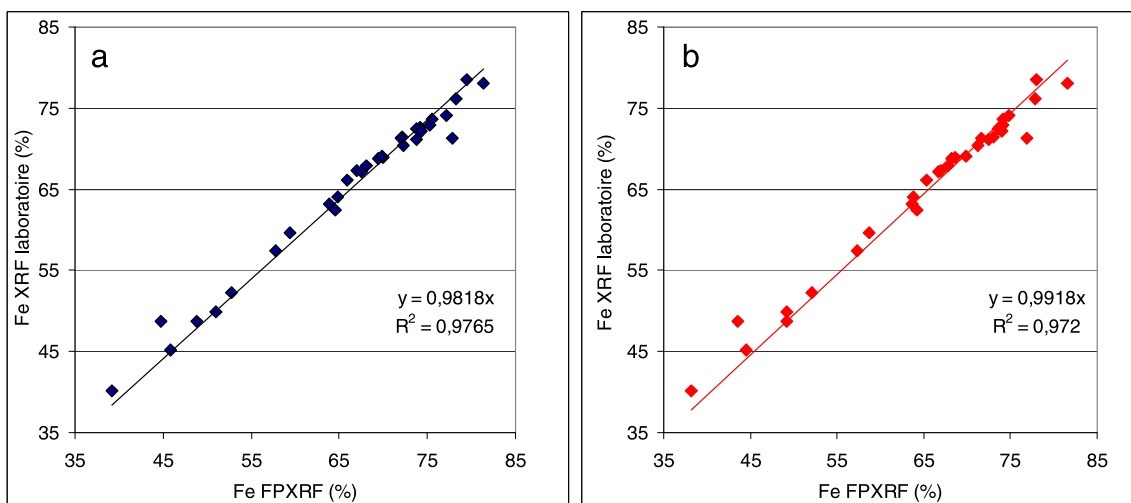


Illustration 54 : Corrélation des teneurs en Fe entre le XRF laboratoire et le FPXRF. (a) analyse directe sans film et (b) analyse au travers d'un film Kapton®.

3.1.8. Bilan sur les échantillons pulvérisés de latérites et saprolites

Les 2 bases de saprolites et de latérites rassemblent 214 échantillons pulvérisés à 125 µm. Les teneurs moyennes, en particulier en nickel et en fer, de ces 2 bases étant différentes, elles ont été traitées et analysées séparément.

Les facteurs de calibration obtenus par régression linéaire en comparant les analyses obtenues en laboratoire à celles mesurées avec le FPXRF sont, pour le nickel et le fer (Fe_2O_3), regroupés dans le tableau 19.

	Nickel	Fer
Saprolites	$y = 1,14x$	$y = 1,32x - 0,567$
		$y = 1,30x$
Latérites	$y = 1,26x$	$y = 1,46x - 6,35$
		$y = 1,34x$

Tableau 19 : Facteurs de calibration du nickel et du fer.

Les valeurs déterminées par régression linéaire varient légèrement entre les latérites et les saprolites. Deux explications peuvent être avancées :

- Les teneurs moyennes en nickel et en fer ne sont pas les mêmes dans les saprolites et latérites. La régression s'adapte au mieux sur des plages de teneurs différentes.
- Les données de référence des saprolites proviennent d'un même laboratoire. Ce n'est pas le cas des latérites puisque cette base est issue de 2 sources différentes. L'existence d'un biais entre les instruments de laboratoire peut, au moins partiellement, expliquer les différences constatées.

Un comparatif entre deux laboratoires montre que les facteurs de calibration sont très proches pour les latérites bien que les échantillons soient différents (1,13 contre 1,14 pour le nickel et 1,28 contre 1,30 pour le fer). Les différences ne sont donc pas significatives, il est probable que la première explication soit la bonne. Cela rejoint les résultats du tableau 9 qui montre que le facteur de calibration diminue légèrement lorsque la teneur en nickel est supérieure à 3 %. Cette analyse est basée sur des échantillons préparés, les différences constatées vont néanmoins conduire à des erreurs marginales par rapport aux mesures *in situ*. En effet, sur le terrain les erreurs vont se cumuler en raison de l'humidité, de la granulométrie et de la position de la tête de mesure (hétérogénéité de l'échantillon) etc.

A chaque mesure, le FPXRF fournit les teneurs moyennes et les dispersions 2σ associées à chaque élément. A cette incertitude sur une mesure vient s'ajouter l'incertitude par rapport à la donnée de référence (Base). Les incertitudes (σ , niveau de confiance de 68%) sont regroupées dans le tableau 20.

	Nickel			Fer		
	Base	FPXRF	Total	Base	FPXRF	Total
Latérites	0,04	0,013	0,053	0,88	0,241	1,121
Saprolites	0,14	0,013	0,143	0,70	0,075	0,775

Tableau 20 : Incertitudes des mesures dans les échantillons préparés de saprolite et latérite.

Au final, sur échantillons pulvérisés et secs et dans la limite des plages de teneurs étudiées, les résultats de mesure peuvent être présentés de la manière suivante (tableau 21) :

	Nickel	Fer
Latérites	(Ni \pm 0,06) % (plage : 0,38 < Ni < 2,94)	(Fe \pm 1,13) % (plage : 30,75 < Fe < 79,42)
Saprolites	(Ni \pm 0,15) % (plage : 0,12 < Ni < 5,26)	(Fe \pm 0,78) % (plage : 6,82 < Fe < 53,19)

Tableau 21 : Présentation des teneurs en nickel et fer avec les incertitudes.

En dehors d'un cas particulier qui consiste à calibrer directement le FPXRF sur front (dans ce cas, la calibration inclut « en moyenne » tous les paramètres), il est primordial de déterminer les facteurs de calibration de chaque instrument. Pour cela, il convient de sélectionner avec précaution un lot de quelques échantillons de référence (au minimum 10) qui seront analysés au laboratoire (XRF ou ICP). Les teneurs des échantillons seront uniformément réparties entre des valeurs extrêmes représentatives du ou des sites d'étude. Pour cette calibration, il est préférable de limiter la durée de mesure (à 10 ou 15"), mais d'en multiplier le nombre en différents endroits de l'échantillon pour s'approcher de la moyenne (au minimum 3).

Il est également important de vérifier périodiquement la dérive de l'instrument. Pour cela, la base d'échantillons de référence sera ré-analysée au FPXRF dans les mêmes conditions (nombre de mesures, durée de chaque mesure), une fois par semaine par exemple. Les teneurs moyennes de chaque échantillon seront comparées avec les valeurs initiales, éventuellement dans la limite des incertitudes du tableau 21. Les facteurs de calibration seront également vérifiés en comparant les teneurs extrêmes de la base (teneur minimale et maximale), corrigés par les facteurs de calibration. Par exemple, si pour une teneur brute en nickel de 3 % le facteur de calibration passe de 1,26 à 1,28, les teneurs corrigées seront respectivement de 3,78 et 3,84 %. L'écart étant de 0,06, la limite de tolérance du tableau 21 est atteinte (case Latérites/Nickel). Il conviendra donc, si les facteurs de calibration sont préinstallés dans le FPXRF, de les modifier.

3.2. LE SPECTROMETRE PROCHE INFRAROUGE : PHAZIR™

L'intérêt d'utiliser le Phazir™ par rapport à un humidimètre à broches est de pouvoir déterminer l'humidité de l'échantillon dans la même zone analysée par le spectromètre de fluorescence X et ainsi de pouvoir corriger « en temps réel » les analyses chimiques.

Cet appareil n'était pas prévu lors du montage du projet mais il a semblé intéressant de le tester en parallèle du FPXRF et ainsi voir s'il pouvait apporter une réponse plus satisfaisante que l'humidimètre à broches qui semblait poser des problèmes aux mineurs, en particulier pour les échantillons présentant des teneurs en eau supérieures à 35-40 %.

3.2.1. Calibration spectromètre proche infrarouge : PHAZIR™

L'appareil Phazir™ 1624 (1600-2400 nm) est calibré en usine pour identifier les différents types de plastiques mais il n'a pas été calibré pour quantifier le taux d'humidité dans les matériaux. En se basant sur les travaux de Scheyer et Haibach (2008) pour déterminer le taux d'humidité dans des hydrates de carbone (sucres), il a été possible de créer différentes applications spécifiques à la détermination du taux d'humidité dans les matériaux latéritiques à partir du logiciel Phazir Method Generator®.

Pour créer une application, il est nécessaire de préparer plusieurs échantillons avec des teneurs en eau différentes afin d'obtenir une droite de corrélation entre le taux d'humidité et l'intensité de la bande d'absorption de l'eau à 1930 nm.

a) Préparation des échantillons :

Pour vérifier l'effet du type de latérite ainsi que de la granulométrie sur la quantification du taux d'humidité, trois latérites (rouge, jaune et de transition) ont été utilisées. Plusieurs latérites ont été utilisées pour créer différentes applications : une latérite rouge et une latérite de transition provenant du même site et ayant été séchées puis broyées ainsi qu'une latérite jaune provenant d'un autre site et conservée humide et tamisée à 2 mm.

• Préparation A :

Pour limiter les effets possibles dus à la matrice, à la granulométrie ou/et à la préparation de l'échantillon, deux applications ont été faites à partir d'une latérite rouge et d'une latérite de transition séchées, pulvérisées (< 80 µm) et homogénéisées.

Après séchage des échantillons à l'étuve (105 °C/24 h), chaque échantillon a été humidifié avec des quantités d'eau croissantes et connues (0 à ~50 % d'eau dans l'échantillon humide). Les échantillons sont homogénéisés et placés dans des coupelles fermées avec une feuille de Mylar® (6 µm d'épaisseur) (Illustration 55).



Illustration 55 : Préparation des échantillons de latérites dans des coupelles fermées recouvertes d'un film Mylar®.

• **Préparation B :**

La préparation B a pour but de se rapprocher des conditions de terrain, c'est pourquoi un échantillon de latérite jaune concassé et tamisé à 2 mm (pour éliminer d'éventuels graviers) a été utilisé. Pour préparer les pastilles avec une teneur en eau croissante, environ 2-3 g d'échantillon ont été pesés puis homogénéisés avec une quantité connue d'eau (0 à 40 % d'eau dans l'échantillon humide). L'échantillon humide est placé dans un tube creux, puis le tube plein est placé dans le tube creux et l'échantillon est « pastillé » en donnant un seul coup de marteau sur le tube plein. La pastille fait environ 3 mm d'épaisseur pour un diamètre d'environ 2 cm (Illustration 56). Cette méthode permet d'obtenir un échantillon qui se tient tout en étant suffisamment poreux pour absorber l'eau.

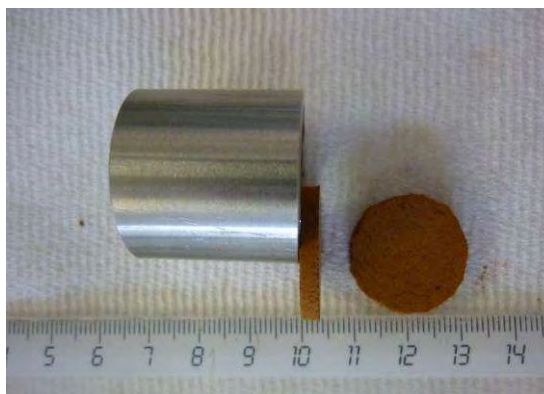


Illustration 56 : Préparation des pastilles.

Dans le cas de la latérite jaune, il n'a pas été possible de dépasser le taux d'humidité de 50% au-delà duquel il y a liquéfaction. Chaque échantillon a ensuite été pastillé avant d'être pesé, analysé à l'aide du Phazir™ puis mis à l'étuve à 105°C pendant 24h. Au terme de ces 24h, l'échantillon est à nouveau pesé et la perte en eau peut alors être calculée.

b) Mesure par IR :

Le Phazir™ est allumé environ 30 mn avant de commencer les analyses pour une meilleure stabilisation du faisceau infrarouge. Cinq spectres IR ont été collectés par échantillon à différents endroits de la coupelle ou de la pastille pour limiter une éventuelle hétérogénéité de l'échantillon (Illustration 57).

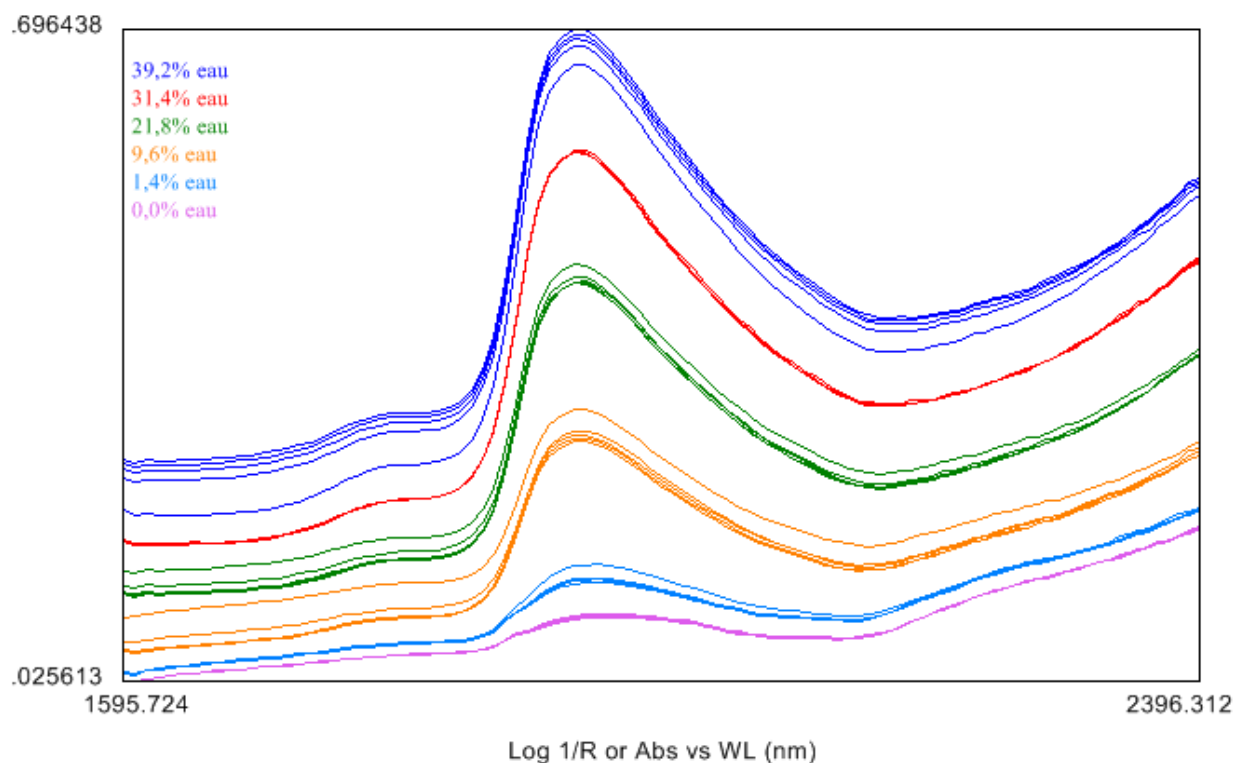


Illustration 57 : Spectres IR des échantillons de latérite jaune avec différentes teneurs en eau.

c) Création de l'application :

Au total, trois applications ont été développées en fonction du type d'échantillon. Les applications ont été développées à l'aide du logiciel Phazir Method Generator® en utilisant une macro de prétraitement pour déterminer la méthode la plus adaptée pour traiter les spectres. Le prétraitement des spectres a été fait en utilisant la méthode Savitsky-Golay (lissage + dérivée 2^{de}) sur la totalité du spectre et la méthode mathématique choisie pour développer l'application a été le PLS (Partial Least Square - méthode des moindres carrés) (Illustration 58). Une fois créée, l'application peut être directement copiée (fichier ex. : Humidité-latérite.txt) sur le Phazir™. Pour déterminer le taux d'humidité dans les échantillons, il suffit de sélectionner l'application Humidité et le Phazir™ donnera en plus du spectre IR, le % d'humidité de l'échantillon.

Les trois applications ainsi créées sont nommées :

- HUM-LR : pour l'application créée avec la latérite rouge conditionnée en coupelle,
- HUM-LT : pour l'application créée avec la latérite de transition conditionnée en coupelle,
- HUM-LJ : pour l'application créée avec la latérite jaune conditionnée en pastille.

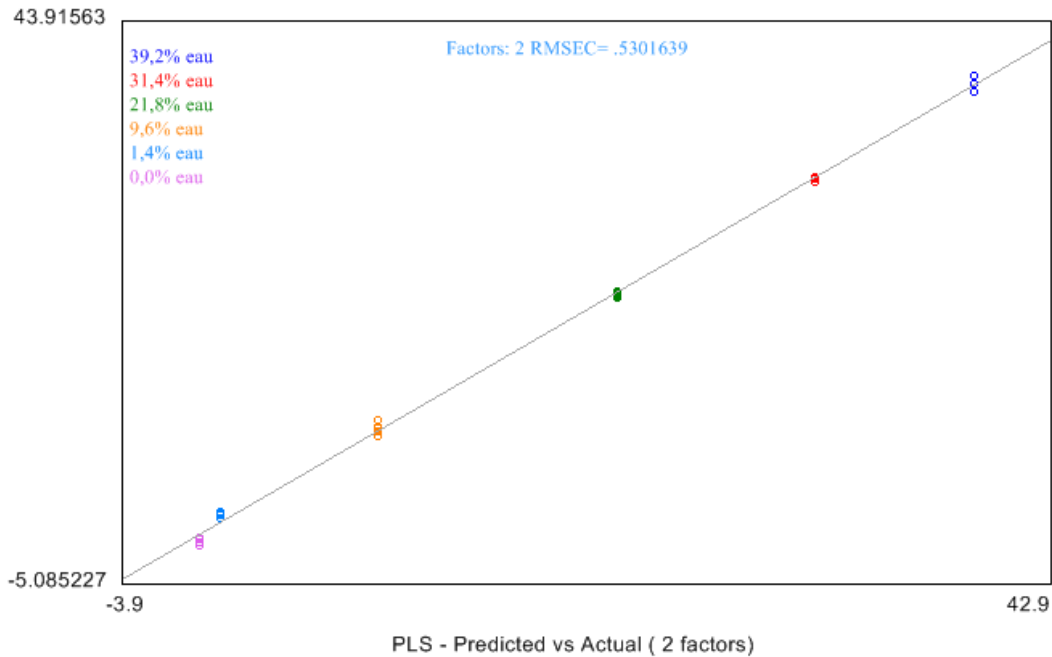


Illustration 58 : Comparaison des données réelles d'humidité avec les données calculées par la méthode des moindres carrés (précision de mesure RMSECV = 0,53%) pour les échantillons de latérite jaune.

d) Les applications :

Il est possible de créer autant d'applications que de types de matériaux à analyser ou de conditions de préparation. Il faut aussi tenir compte du conditionnement des échantillons. En effet, si les échantillons sont dans des sacs plastiques, il faudra créer une application avec des échantillons conditionnés à l'identique. L'application HUM-LJ n'a pas pu être utilisée pour déterminer le taux d'humidité dans des échantillons provenant de sondage gainé alors que l'application HUM-LT a donné une meilleure quantification du taux d'humidité pour les échantillons conditionnés en sac (§ 4.1.3).

3.2.2. Tests des différentes applications

Seules les applications HUM-LR et HUM-LT ont été testées au laboratoire sur quatre échantillons (latérite rouge, latérite jaune, latérite de transition et saprolite provenant

toutes du même site). L'application HUM-LJ a été testée directement sur site et les résultats obtenus sont présentés dans le § 4.

Les échantillons ont été reçus en vrac dans des sacs scellés. Environ 400 g d'échantillon ont été prélevés par sac pour être concassés, tamisés à 2 mm puis quartés. Trois sacs de 100 g par échantillon ont été scellés et stockés dans un réfrigérateur à 4 °C. Le quatrième lot a été utilisé pour déterminer la composition chimique, l'humidité et pour préparer des pastilles en vue d'être analysées à l'aide du Phazir mais aussi du XL3t GOLDD. Le taux d'humidité des échantillons est de :

- 38,6 % d'eau pour la saprolite altérée,
- 22,6 % d'eau pour la latérite rouge,
- 34,7 % d'eau pour la latérite jaune,
- 44,1 % d'eau pour la latérite de transition.

Selon les échantillons, la quantité maximale d'eau ajoutée est variable. Les échantillons de saprolite et de latérite de transition ont pu être réhydratés jusqu'à ~55 et ~50 % alors que les échantillons de latérite rouge et jaune n'ont pas pu être réhydratés au-delà de 36 % (échantillon trop liquide pour pouvoir être « pastillé »).

Chaque pastille est pesée puis analysée. Cinq analyses ont été faites par pastille (3 analyses sur une face et 2 analyses sur l'autre). La pastille est ensuite placée dans une étuve à 40°C pendant ~15 à 30 mn. Elle est à nouveau pesée avant de refaire les cinq analyses. Cette opération est renouvelée tant que la masse de la pastille varie ; le temps de séchage augmente au fur et à mesure que la pastille sèche. Quand la masse de l'échantillon ne change plus ou très peu, l'échantillon est placé dans une étuve à 105 °C pendant 24h pour déterminer la masse exacte. Puis les différentes pertes de masse sont converties en taux d'humidité. Les résultats exprimés en % d'eau (moyennes des 5 analyses) obtenus avec les deux applications du Phazir™ sont ainsi comparés avec la perte en eau mesurées à l'étuve (tableau 22).

a) Résultats avec l'application HUM-LR

Cette application ne fonctionne pas pour les échantillons de saprolite altérée et la latérite de transition.

Cette application donne des résultats satisfaisants avec les échantillons de latérites rouge ou jaune pour des taux d'humidité entre ~13 et ~36 %. Mais les résultats sont largement surestimés (+10 %) dans des échantillons avec de faibles teneurs en eau.

b) Résultats avec l'application HUM-LT

Cette application donne des résultats satisfaisants avec l'échantillon de saprolite altérée pour des taux d'humidité entre 30 et 55 %. Pour des humidités en dessous de 10 %, l'application HUM-LT surestime largement les teneurs en eau.

Cette application réagit à l'inverse pour les échantillons de latérites rouge ou jaune. En effet, les résultats sont largement surestimés (+10 à +20 %) au-delà de 10-15 % d'eau dans l'échantillon alors que les faibles teneurs en eau (< 10 %) sont mieux estimées.

L'application HUM-LT donne les meilleurs résultats avec l'échantillon de latérite de transition même si le Phazir détecte 3 % d'humidité dans les échantillons secs, les résultats sont bien corrélés ($R^2 = 0,9783$ et une pente de 1,0142) entre 6-8 % et 50 % d'humidité (Illustration 59).

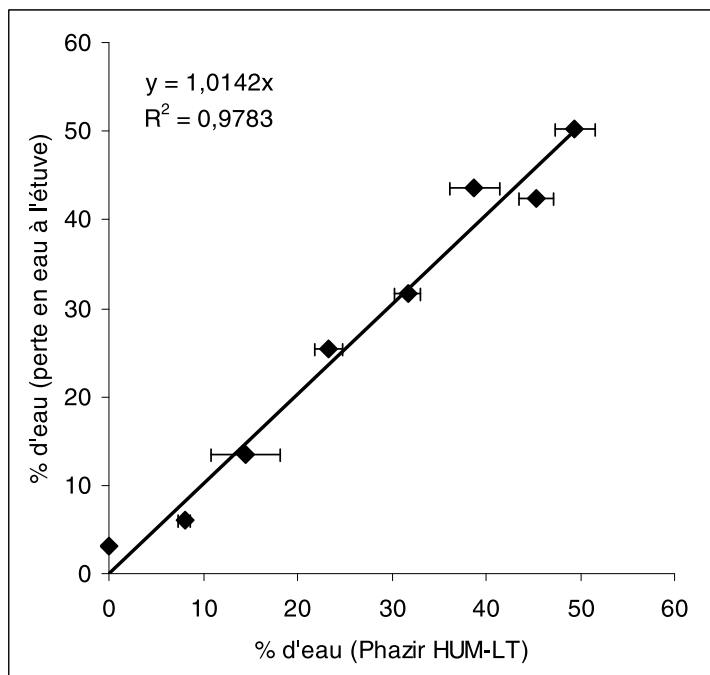


Illustration 59 : Comparaison des teneurs en eau dans une latérite de transition obtenues par deux méthodes.

c) Bilan

Il semble que les deux applications soient spécifiques à un ou deux types d'échantillons mais pas à tous les échantillons. Seule l'application HUM-LT permet une quantification correcte de la teneur en eau dans la latérite de transition quelle que soit la teneur en eau (~0 à 50 % d'eau).

Au vue de ces résultats et des teneurs en eau rencontrées sur le terrain (au-delà 20-30 % et pouvant aller jusqu'à 50 %), les deux applications HUM-LT et HUM-LR ont été testées sur le terrain sur des échantillons en place (front), en vrac (stock) et en log (carottage non destructif et carottage destructif gainé).

Ce n'est qu'après une première série de tests sur site, qu'une troisième application a été créée avec un échantillon de latérite jaune afin d'améliorer la quantification de la teneur en eau à l'aide du Phazir™.

Saprolite altérée			Latérite rouge			Latérite jaune			Latérite de transition		
HUM-LR	HUM-LT	Etuve	HUM-LR	HUM-LT	Etuve	HUM-LR	HUM-LT	Etuve	HUM-LR	HUM-LT	Etuve
49,3±0,7	58,9±2,0	55,3	39,4±0,5	45,5±2,3	33,2	37,1±0,8	42,6±2,4	36,2	41,7±0,9	50,2±2,1	49,4
42,5±1,3	52,8±1,4	51,5	31,3±2,2	41,4±1,3	28,8	27,2±0,8	37,1±0,8	28,3	35,0±1,7	42,5±1,9	45,3
33,2±2,9	47,8±4,4	45,5	19,5±0,5	27,2±0,5	13,4	19,1±0,5	27,0±0,8	16,1	27,7±1,0	43,5±2,7	38,8
22,9±4,5	39,7±7,3	38,4	12,0±0,3	4,6±1,8	2,1	10,5±0,4	7,4±2,0	3,5	19,6±0,8	31,6±1,4	31,7
16,8±3,7	30,5±2,2	31,4	10,3±0,1	0,2±0,1	0,1	8,9±0,3	2,0±0,3	0,1	15,3±0,5	25,5±1,5	23,3
14,1±0,7	24,7±0,9	9,8	10,2±0,1	0,1±0,1	0,0	8,9±0,3	1,8±0,3	0,0	10,2±0,7	13,4±3,7	14,5
8,5±0,4	13,3±2,0	1,8							8,3±0,3	6,0±0,6	8,0
7,5±0,1	7,4±0,5	0,0							7,7±0,1	3,2±0,1	0,0

Tableau 22 : Comparaison des taux d'humidité (% d'eau) dans différents matériaux déterminés par deux méthodes (Phazir 2 applications et perte en poids à l'étuve).

4. Analyses sur le terrain

4.1. DETERMINATION DE L'HUMIDITE

Trois mesures par application sont faites par zone échantillonnée pour tous les échantillons sauf les saprolites où cinq mesures ont été faites car l'écart entre deux mesures successives était supérieur de $\pm 5\%$. Un échantillon d'environ 1 à 2 kg a été prélevé dans la zone analysée à l'aide du Phazir™ pour déterminer l'humidité au laboratoire (émottage et séchage à l'étuve à 105 °C pendant 12 h). Un deuxième échantillon a été prélevé à environ 1 mètre de la zone analysée pour estimer la variabilité de l'humidité sur un même front.

4.1.1. Résultats sur front

a) Résultats sur front - site 2

Les teneurs en eau déterminées à l'aide de l'application HUM-LT sont identiques aux teneurs déterminées à l'étuve (écart maximal de 2 %) pour tous les échantillons sauf pour la saprolite où l'écart est de $+7,5 \pm 2,6\%$ (Illustration 60). Ce résultat ne semble pas être dû à l'hétérogénéité de ce type de matériau puisque les teneurs sont assez proches (E.T. de 2,6 %) et systématiquement au-dessus de la teneur réelle. Les hypothèses possibles pour expliquer ce résultat sont l'effet de la composition chimique et de la granulométrie de l'échantillon sur la détermination de la teneur en eau par le Phazir™.

Par contre, les teneurs en eau déterminées à l'aide de l'application HUM-LR sont systématiquement inférieures aux teneurs déterminées à l'étuve mais sont toutes corrélées à ces dernières ($H_{105^{\circ}\text{C}} = 1,16H_{\text{HUM-LR}} - 11,3$; $R^2 = 0,982$). Ces résultats ne reflètent pas les observations faites en laboratoire.

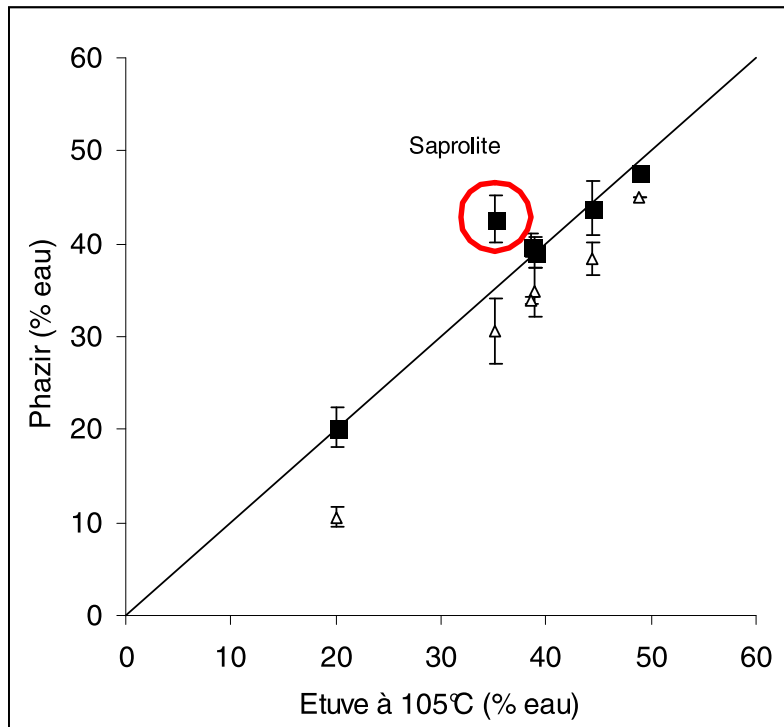


Illustration 60 : Comparaison des mesures sur front (site 2) des teneurs en eau avec les teneurs déterminées au laboratoire (■ : application HUM-LT et △ : application HUM-LR).

b) Résultats sur front - site 3

Les mêmes applications testées sur un autre site avec des matériaux différents donnent des tendances similaires à celles obtenues pour le site précédent, même si les corrélations sont moins nettes (Illustration 61). De plus, que ce soit les mesures faites à l'étuve ou à l'aide du Phazir™, elles sont très variables pour un même échantillon, ce qui confirme les observations faites sur le terrain de la très grande hétérogénéité (principalement granulométrique) des échantillons de ce site par rapport au précédent.

Il semble que l'application HUM-LR soit la plus adaptée pour déterminer le taux d'humidité des matériaux inférieurs à 20 %. Il semble que ces résultats pourraient être améliorés en multipliant les points de mesure car seulement 3 mesures ont été faites par échantillon.

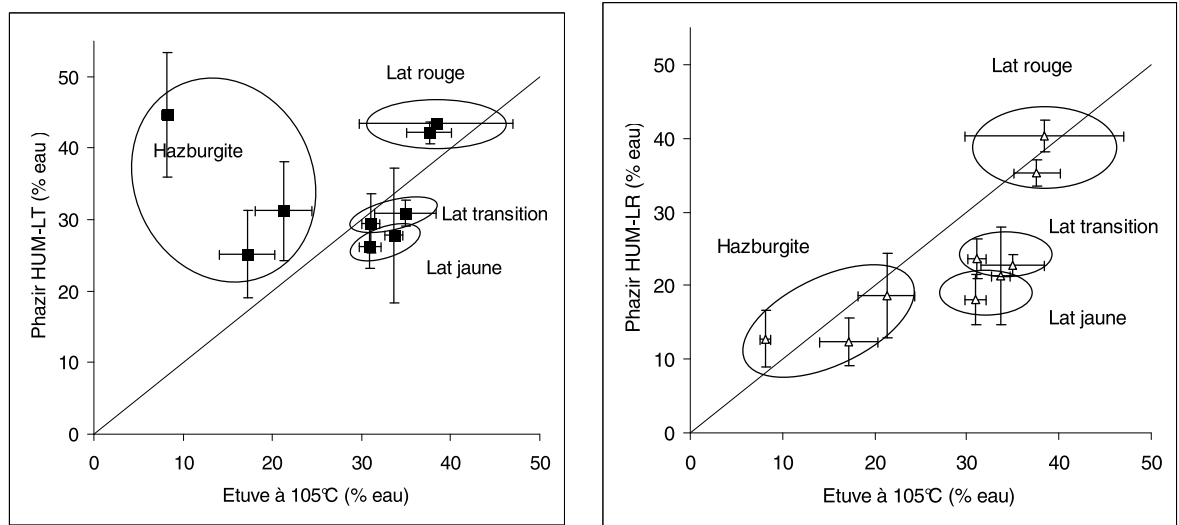


Illustration 61 : Comparaison des mesures sur front (site 3) des teneurs en eau avec les teneurs déterminées au laboratoire (■ : application HUM-LT et △ : application HUM-LR).

b) Résultats sur front – autres sites

Les résultats obtenus sur les matériaux du site 4 sont comparables à ceux du site 2 sauf pour la détermination de l'humidité des saprolites qui est très surévaluée quel que soit l'application utilisée.

Les résultats obtenus sur les matériaux du site 1 sont systématiquement plus élevés de 20 % en moyenne avec l'application HUM-LT qui semblait fonctionner correctement sur tous les autres sites. Les résultats obtenus sur les saprolites sont peu satisfaisants. L'application HUM-LR donne des résultats intéressants (écart de ~2 % en moyenne) sur les échantillons de latérite rouge contrairement aux autres sites, à noter, que l'application a été développée sur un échantillon de même provenance.

4.1.2. Résultats sur sondage

Deux sondages ont été analysés avec le Phazir™. Sur le premier, trois mesures ont été faites pour chaque carotte d'un mètre en utilisant deux applications : HUM-LT et HUM-LR. Sur le second, cinq mesures ont été faites pour chaque carotte d'un mètre en utilisant deux applications : HUM-LT et HUM-LJ.

Les résultats obtenus sur le premier sondage sont généralement surestimés par rapport à l'humidité réelle de l'échantillon. Ceci semble dû au fait que la face postérieure du sondage (côté boîte) était très humide par rapport à la face supérieure plus ou moins sèche. De plus, l'alternance de zones molles (matériau très altéré) et de zones dures (roche non altérée) avec des humidités très différentes a montré qu'il n'était pas possible de déterminer correctement l'humidité avec seulement trois mesures par carotte d'un mètre de long.

Les résultats obtenus sur le second sondage sont beaucoup plus intéressants, en particulier, pour les latérites. Les humidités calculées sur les cinq mesures sont comparables aux humidités déterminées au laboratoire dans une étuve à 105°C (Illustration 62). Par contre, l'augmentation du nombre de mesures n'a pas amélioré la mesure de l'humidité des matériaux saprolitiques beaucoup plus hétérogènes.

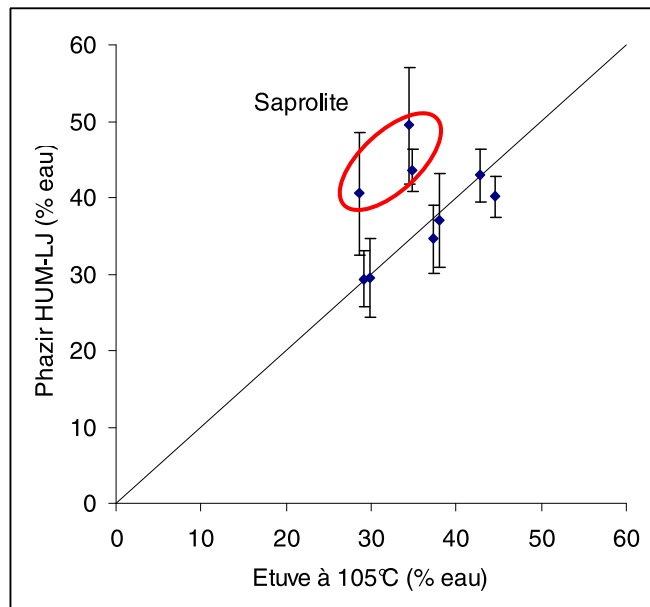


Illustration 62 : Comparaison des mesures sur sondage des teneurs en eau avec les teneurs déterminées au laboratoire.

4.1.3. Influence du conditionnement des échantillons

La plupart du temps, les échantillons des sondages sont conditionnés dans une gaine plastique en PVC pour les préserver au mieux et ainsi conserver l'humidité. Le Phazir™ a donc été testé pour vérifier s'il était ou non possible de déterminer l'humidité des échantillons à travers un film plastique.

Deux applications ont été testées : HUM-LT et HUM-LJ. La différence entre ces deux applications n'est pas seulement l'échantillon utilisé pour la calibration mais le mode de préparation, la première ayant été faite avec des échantillons conditionnés dans des coupelles recouvertes par un film de Mylar® de 6 µm d'épaisseur, la seconde avec des échantillons pastillés.

L'application HUM-LJ ne permet pas de déterminer le taux d'humidité des échantillons à travers la gaine, l'appareil indiquant « UNDER RANGE » quelle que soit l'humidité de l'échantillon.

Par contre, l'application HUM-LT peut être utilisée avec ou sans plastique mais les teneurs en eau déterminées à travers la gaine sont beaucoup plus basses (-14,6 % en moyenne) que pour les analyses directes sur l'échantillon (-6 % en moyenne)

(Illustration 63). L'épaisseur des sacs en plastique est de 110 μm ce qui peut expliquer la différence des taux d'humidité déterminés, sachant que l'épaisseur des gaines est généralement encore plus grande. Il est donc possible de déterminer le taux d'humidité des échantillons sous gaine mais, pour une meilleure quantification de la teneur en eau, il est nécessaire d'utiliser le même conditionnement (même épaisseur de film ou/et type de plastique). A noter qu'il faudra vérifier s'il est ou non possible de créer une application avec des films épais comme ceux utilisés pour les gaines des sondages.

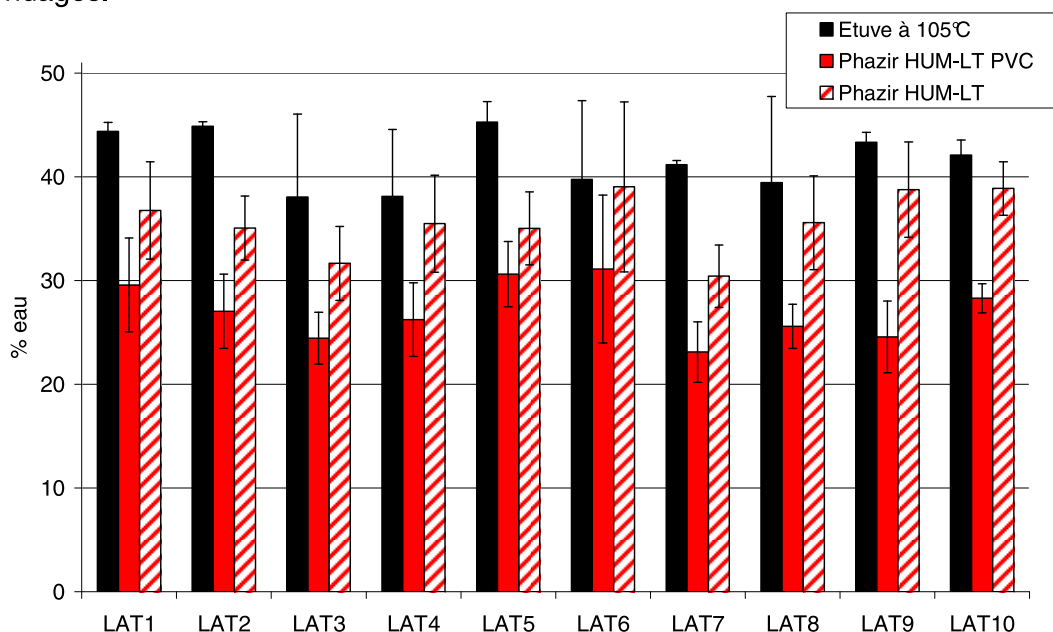


Illustration 63 : Influence du conditionnement des échantillons sur la détermination de la teneur en eau avec le Phazir™.

4.1.4. Comparaison avec l'humidimètre à broches

L'intérêt d'utiliser le Phazir™ par rapport à un humidimètre à broches était de pouvoir déterminer l'humidité de l'échantillon dans la même zone analysée par le spectromètre de fluorescence X et ainsi de pouvoir corriger « en temps réel » les analyses chimiques.

Sur le terrain, l'appareil utilisé pour déterminer l'humidité des échantillons est un humidimètre à broches (Illustration 64). Ce type d'appareil est constitué d'une tête munie de 4 broches qu'il faut enfoncer dans le matériau. En quelques secondes, l'appareil donne une tension en mV et une humidité relative en %. Les résultats de l'humidimètre à broches sont comparés aux résultats des humidités obtenues après séchage à l'étuve à 105°C et aux humidités obtenues avec différentes applications du Phazir™.

Les résultats de mesure avec l'humidimètre à broches ne sont pas satisfaisants. Ils sont systématiquement supérieurs (à l'exception d'un échantillon de saprolite) aux

humidités obtenues après séchage à l'étuve à 105°C, entre 8 et 100% (Illustration 65). En revanche, les mesures obtenues avec l'application HUM-LR semblent assez satisfaisantes pour les latérites.



Illustration 64 : Utilisation d'un humidimètre à broche sur front.

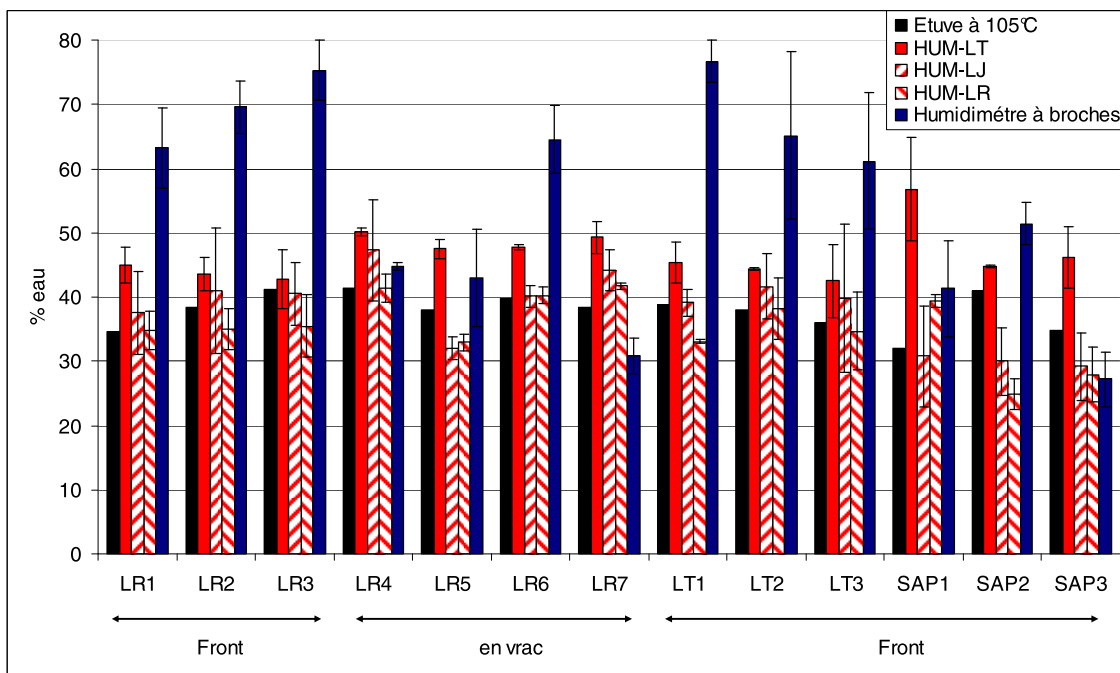


Illustration 65 : Comparaison des taux d'humidité obtenus par séchage à l'étuve à 105°C avec les applications développées avec le Phazir et l'humidimètre à broches.

En regardant de plus près les résultats obtenus avec l'humidimètre à broches (Illustration 66), on s'aperçoit que l'appareil est calibré entre 7 et 35 % d'humidité mais pas au-delà. La courbe n'est pas linéaire dans son ensemble, elle est constituée de 3 segments juxtaposés qui forment une ligne brisée. Tous les instruments ne sont pas nécessairement linéaires sur toute leur plage d'utilisation, mais visiblement ici (et par expérience sur le terrain), la sonde n'est pas calibrée au-delà de 35 % d'humidité (environ 850 mV). Il est donc nécessaire de recalibrer cet appareil pour déterminer des humidités supérieures à 35 %.

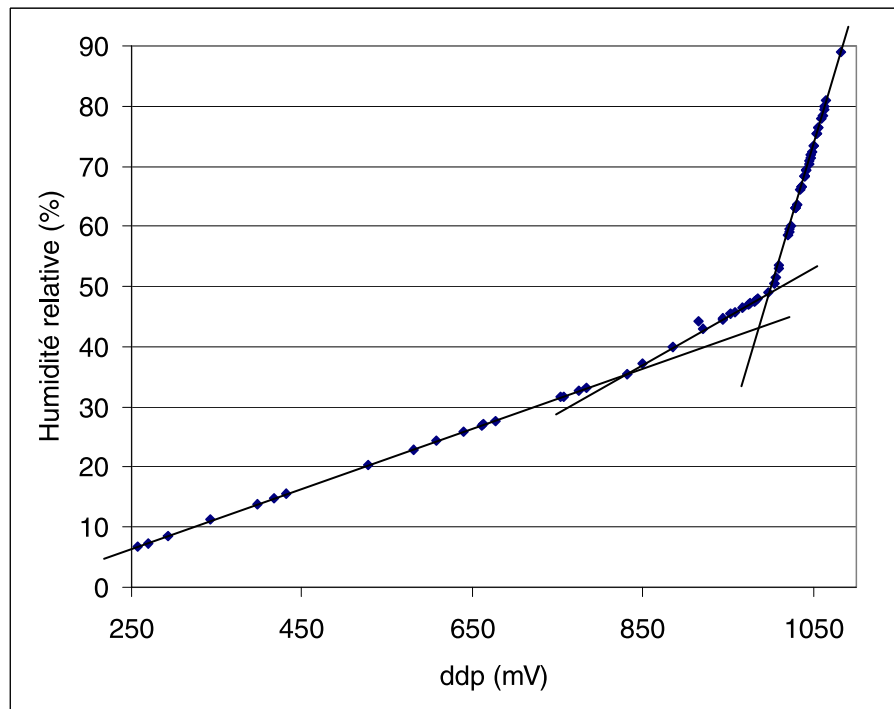


Illustration 66 : Relation entre la tension mesurée par l'humidimètre à broches et l'humidité relative calculée.

4.1.5. Essai de mise au point d'une application dédiée aux saprolites

Les applications créées au laboratoire avec des échantillons broyés à 80 μm ou tamisés à 2 mm ont plus ou moins donné des résultats satisfaisants avec les matériaux latéritiques mais pas avec les matériaux saprolitiques. Une application avec un matériau saprolitique a donc été utilisée pour tenter de mieux quantifier les taux d'humidité dans les saprolites. Il n'a pas été possible de créer une application avec un matériau saprolitique simplement tamisé à 2 mm car les pastilles obtenues étaient trop hétérogènes pour obtenir une corrélation satisfaisante entre les intensités des spectres IR mesurées avec le Phazir™ et les taux d'humidité déterminés dans une étuve à 105 °C. De plus, la taille des grains a rendu difficile la manipulation des pastilles de saprolite (effritement donc perte de masse des pastilles). Il a donc fallu travailler sur pastilles préparées à partir de matériaux saprolitiques plus finement

divisés et homogénéisés (concassage dans un mortier en porcelaine et tamisage à 250 µm).

Une vingtaine d'échantillons de différentes compositions (latérite rouge, latérite jaune, latérite de transition plus ou moins hétérogène et saprolite) provenant des différents sites ont été analysés. Malgré l'utilisation de matériaux saprolitiques, les résultats obtenus avec l'application HUM-SAP sont comparables avec les résultats obtenus avec l'application HUM-LT (Illustration 67). En effet, si les résultats sont plus ou moins satisfaisants pour les latérites rouges ou jaunes, ils ne le sont pas du tout pour les latérites de transition et les saprolites. Il y a une nette différence entre les résultats obtenus sur les matériaux homogènes et les matériaux hétérogènes.

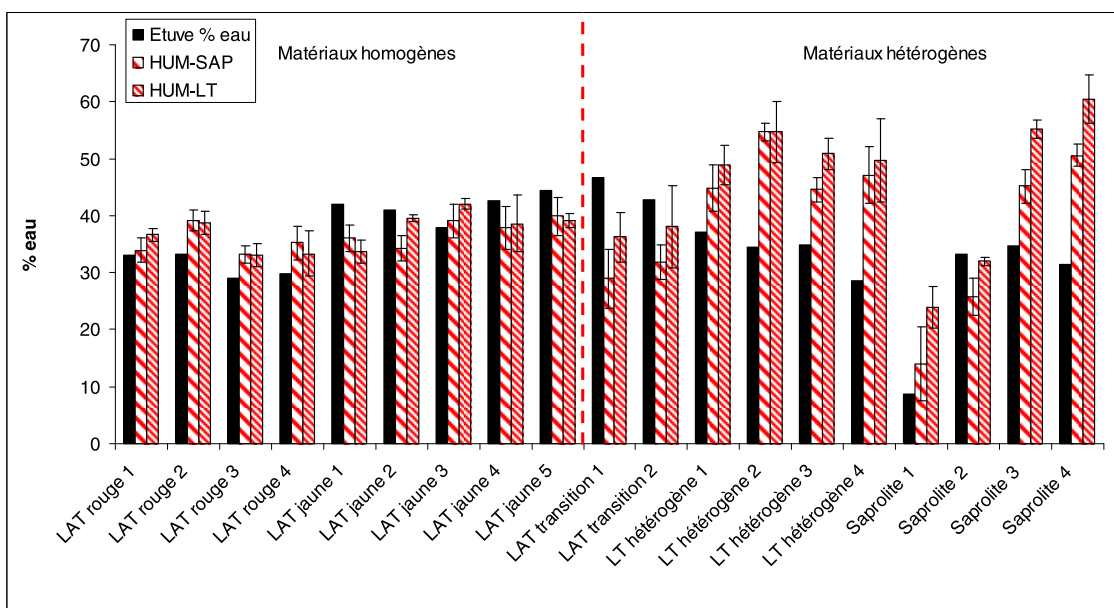


Illustration 67 : Comparaison des taux d'humidité obtenus par séchage à l'étuve à 105°C avec les applications HUM-SAP et HUM-LT développées avec le Phazir™.

4.1.6. Conclusion

D'après les résultats obtenus sur le terrain avec le Phazir™ pour déterminer le taux d'humidité, certaines applications développées sont plus adaptées pour analyser certains matériaux, alors que d'autres semblent plus « universelles » quel que soit le type de matériau. Dans tous les cas, ces applications ne peuvent donner des résultats intéressants que sur des matériaux homogènes de type latéritique. Les essais faits avec une saprolite tamisée à 2 mm n'ont pas été satisfaisants par contre les essais réalisés avec une latérite jaune tamisée à 2 mm ont permis de déterminer correctement le taux d'humidité mais avec une variabilité des mesures beaucoup plus grande que celle calculée en utilisant des matériaux broyés.

Avant d'aller plus loin dans la préparation des échantillons pour essayer de mettre au point l'application qui permettra de déterminer le taux d'humidité dans le plus grand

nombre d'échantillons, il est nécessaire de déterminer la variabilité acceptable du taux d'humidité obtenu avec le Phazir™.

En général, les résultats obtenus avec le Phazir™ et l'étuve ne sont pas identiques et varient avec un écart plus ou moins important suivant les matériaux. Il est donc important de définir « l'écart acceptable » avec le Phazir™ pour que le calcul des concentrations en éléments chimiques soit lui aussi acceptable. Un calcul pour l'élément nickel (tableau 23) a été fait à partir de valeurs théoriques allant de 0,2 à 2,80 % de Ni. La moyenne de l'humidité déterminée avec l'application HUM-LR a été calculée à partir de trois mesures sur trois échantillons de même typologie et a été comparée avec l'humidité moyenne déterminée sur les trois échantillons séchés à l'étuve à 105°C. Les écarts sont de 3 % pour les latérites rouges, de 2,3 % pour les latérites de transition et de 5,1 % pour les saprolites. Ces écarts d'humidité entraînent une faible variation des concentrations en nickel pour des concentrations inférieures au pourcent (écart entre 0,01 et 0,06% pour les latérites), par contre, pour des concentrations plus élevées (> 1,0 %), les écarts sont compris entre 0,08 et 0,21% de Ni. Ces écarts sont plus importants pour les saprolites et peuvent aller jusqu'à 0,33 % pour des teneurs en Ni de plus de 4 % (tableau 23).

Il est important de déterminer en fonction des besoins des mineurs si ces écarts sont acceptables ou non.

Echantillon	Latérite rouge		Latérite de transition		Saprolite	
	Etuve à 105°C	Phazir™	Etuve à 105°C	Phazir™	Etuve à 105°C	Phazir™
Humidité %	38,08	35,09	37,62	35,32	35,89	30,75
[Ni] terrain	[Ni] corrigée	[Ni] corrigée	[Ni] corrigée	[Ni] corrigée	[Ni] corrigée	[Ni] corrigée
0,20	0,32	0,31	0,32	0,31	0,31	0,29
0,40	0,65	0,62	0,64	0,62	0,62	0,58
0,60	0,97	0,92	0,96	0,93	0,94	0,87
0,80	1,29	1,23	1,28	1,24	1,25	1,16
1,00	1,62	1,54	1,60	1,55	1,56	1,44
1,20	1,94	1,85	1,92	1,86	1,87	1,73
1,40	2,26	2,16	2,24	2,16	2,18	2,02
1,60	2,58	2,46	2,57	2,47	2,50	2,31
1,80	2,91	2,77	2,89	2,78	2,81	2,60
2,00	3,23	3,08	3,21	3,09	3,12	2,89
2,20	3,55	3,39	3,53	3,40	3,43	3,18
2,40	3,88	3,70	3,85	3,71	3,74	3,47
2,60	4,20	4,01	4,17	4,02	4,06	3,75
2,80	4,52	4,31	4,49	4,33	4,37	4,04

Tableau 23 : Détermination des concentrations en Ni après correction du taux d'humidité déterminé par séchage à l'étuve et avec le Phazir™.

4.2. ANALYSE DES TENEURS AU FPXRF

4.2.1. Analyse d'un sondage carotté sec

Le sondage analysé au FPXRF est un sondage destructif entreposé sous dock pendant plusieurs semaines. L'ensemble du faciès, qui va de la cuirasse à la roche mère en passant par les phases intermédiaires de latérites et de saprolites terreuses et caillouteuses, est sec. Le sondage, constitué de demi-tronçons cylindriques de 1 mètre de long, a été analysé deux fois à quelques jours d'intervalle. Une seule, puis 5 mesures de 15'' (premier filtre) par tronçons ont été prises respectivement lors de la première puis seconde passe (tableau 24). S'agissant de demi-tronçons cylindriques, les mesures au FPXRF ont préférentiellement été faites sur les faces planes. Une partie du sondage est analysée au laboratoire par ICP.

N°passe	Durée de la mesure	Nombre de mesures par tronçon	Localisation de la (des) mesure(s)
1	15''	1 (1 pt)	Milieu du tronçon
2	15''	5 (5 pts)	Espacement régulier (25 cm environ)

Tableau 24 : Paramètres des mesures FPXRF faites sur le sondage.

Les facteurs de calibration déterminés aux §3.1.6 et 3.1.7 ont été déterminés par rapport à des mesures XRF. Dans le cas présent, les analyses de références ont été déterminées par ICP. Les données ICP d'une partie de la base de latérites pulvérisées sont également disponibles, les facteurs de calibration sont, pour le nickel et le fer, respectivement de 1,26 et 0,93 (tableau 25). Les facteurs de calibration peuvent également être déterminés directement à partir des mesures FPXRF sur le sondage. Le matériau étant brut, il est raisonnable de penser que la granulométrie peut conduire à des facteurs de calibration légèrement différents de ceux obtenus sur échantillons pulvérisés. Pour les mesures FPXRF, les facteurs de calibration des latérites incluent la cuirasse et les latérites rouges et jaunes. Ceux des saprolites incluent les latérites de transitions et les saprolites. Ce découpage sur échantillon brut a été choisi pour prendre en compte la granulométrie qui commence à fortement varier à partir des latérites de transition.

Les droites de régression et les paramètres de calibration obtenus après ce découpage (latérites et saprolites) sont indiqués sur l'illustration 68.

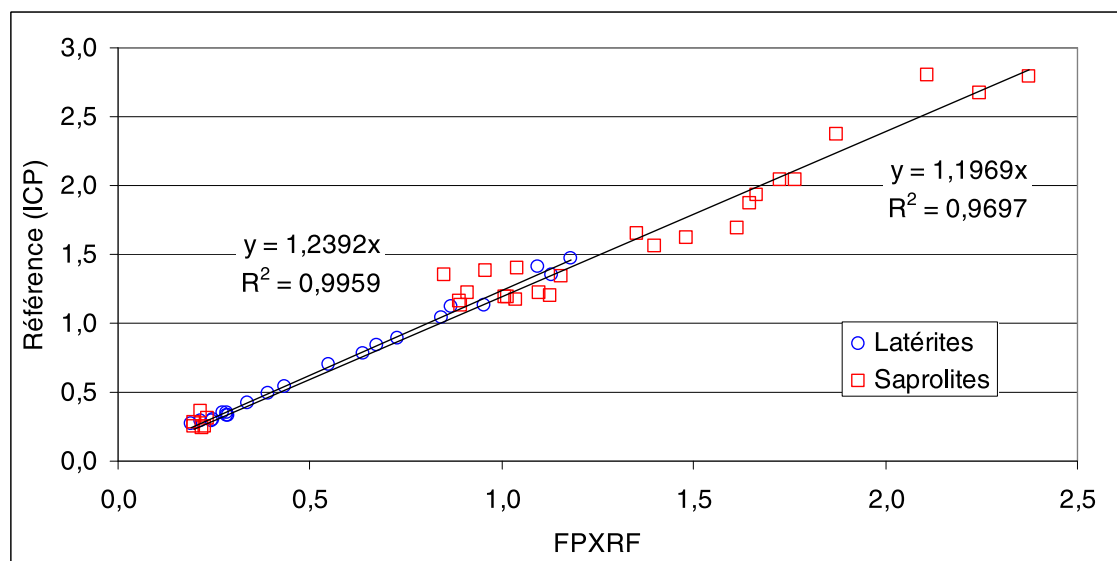


Illustration 68 : Droites de régression (latérites et saprolytes) sur sondage carotté dans le cas du nickel et de la mesure FPXRF à 5 points.

Faciès	Latérites		Saprolytes	
	Ni	Fe	Ni	Fe
XRF	1,26	1,34 ¹¹	1,14	1,29 ¹²
ICP	1,26	0,93	/	/
FPXRF 1 pt	1,22	0,95	1,11	0,83
FPXRF 5 pts	1,24	0,93	1,20	0,87
Moyenne FPXRF	1,23	0,94	1,15	0,85

Tableau 25 : Facteurs de calibration du sondage.

Remarque : le facteur de calibration obtenu par XRF est supérieur à celui obtenu par ICP. Si l'on fait le rapport ICP/XRF, on trouve une valeur de 0,694 (0,93/1,34). Cette valeur correspond au facteur de conversion du fer Fe vers l'oxyde de fer Fe₂O₃ (annexe 2 : valeur = 0,6994).

¹¹ (1,34 ; 0) ou (1,46 ; -6,35) si l'on prend en compte le point d'intersection b.

¹² (1,29 ; 0) ou (1,32 ; 0,567) si l'on prend en compte le point d'intersection b.

L'illustration 69 renseigne sur les teneurs en nickel déterminées par ICP sur une profondeur de plus de 40 mètres. Les différents faciès rencontrés (cuirasses, latérites et saprolites) sont également indiqués sur l'illustration 69.

Les illustrations 70 et 71 comparent les résultats obtenus par FPXRF et ICP dans les cas du nickel et du fer respectivement. Les données brutes FPXRF sont compensées par les facteurs de calibration déterminés à la dernière ligne du tableau 25.

Les résultats obtenus au niveau de la cuirasse et des latérites rouges et jaunes (zone 1) sont très proches des analyses ICP. A noter, une différence importante sur les 2 points de mesure notés 1 et 2 sur l'illustration 70. Les résultats FPXRF 1pt et 5pts sont comparables mais ils diffèrent notablement des résultats ICP. Si l'on inverse les valeurs obtenues par ICP, on retrouve les valeurs FPXRF (il y a donc un doute sur ces deux valeurs que ce soit pour l'ICP ou le FPXRF).

A partir des latérites de transition (zone 2), les écarts à la référence deviennent plus importants (passage de la zone 1 à la zone 2, tableau 26), excepté pour les zones indurées. Ce résultat est compréhensible puisque les latérites sont majoritairement constituées de grains très fins. Le mode de mesure en mode « Industriel Cu/Zn » est particulièrement adapté à cette situation. Plus on descend dans le profil, plus la granulométrie augmente et les problèmes d'hétérogénéité du matériau s'accroissent (échantillonnage).

	Ni		Fe	
	1pt	5pts	1pt	5pts
Zone 1	8,7	3,4	2,2	1,1
Zone 2	10,5	8,5	9,9	9,2
Profil complet	9,8	6,4	6,9	5,8

Tableau 26 : Moyenne des écarts relatifs (%)¹³ par zone. Pour le nickel, les analyses ICP des points 1 et 2 de la figure 66 ont été inversées.

En zone 1, le fait de passer de 1 à 5 points de mesure permet de diviser au moins par 2 les écarts relatifs. Quant à la zone 2, la diminution est plus faible.

¹³ Ecart relatif (%) = $100 \times | \text{Référence-FPXRF} | / \text{Référence}$.

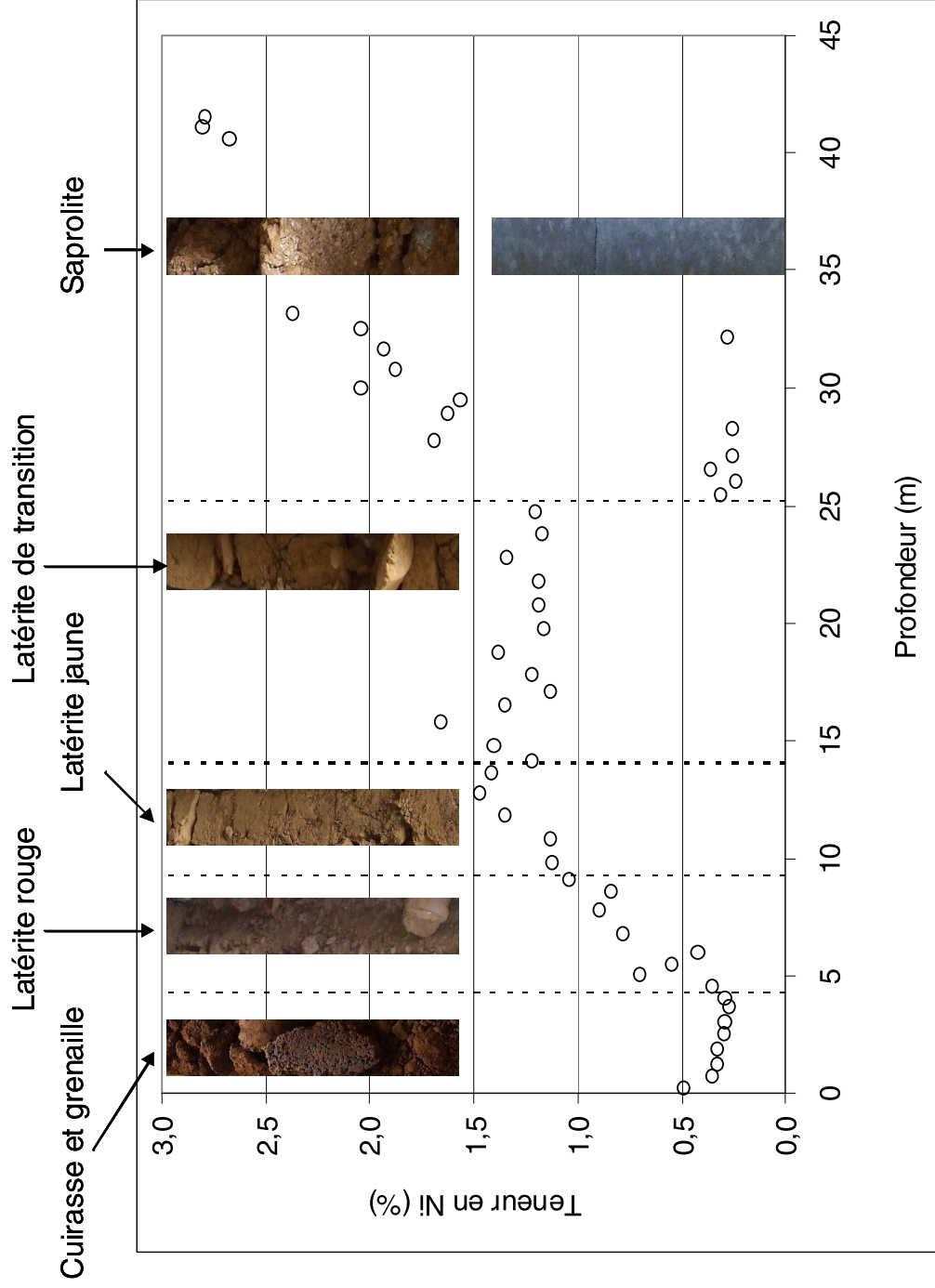


Illustration 69 : Teneurs en Ni (%) obtenues par ICP (Référence) et photographies des différents faciès du profil d'altération

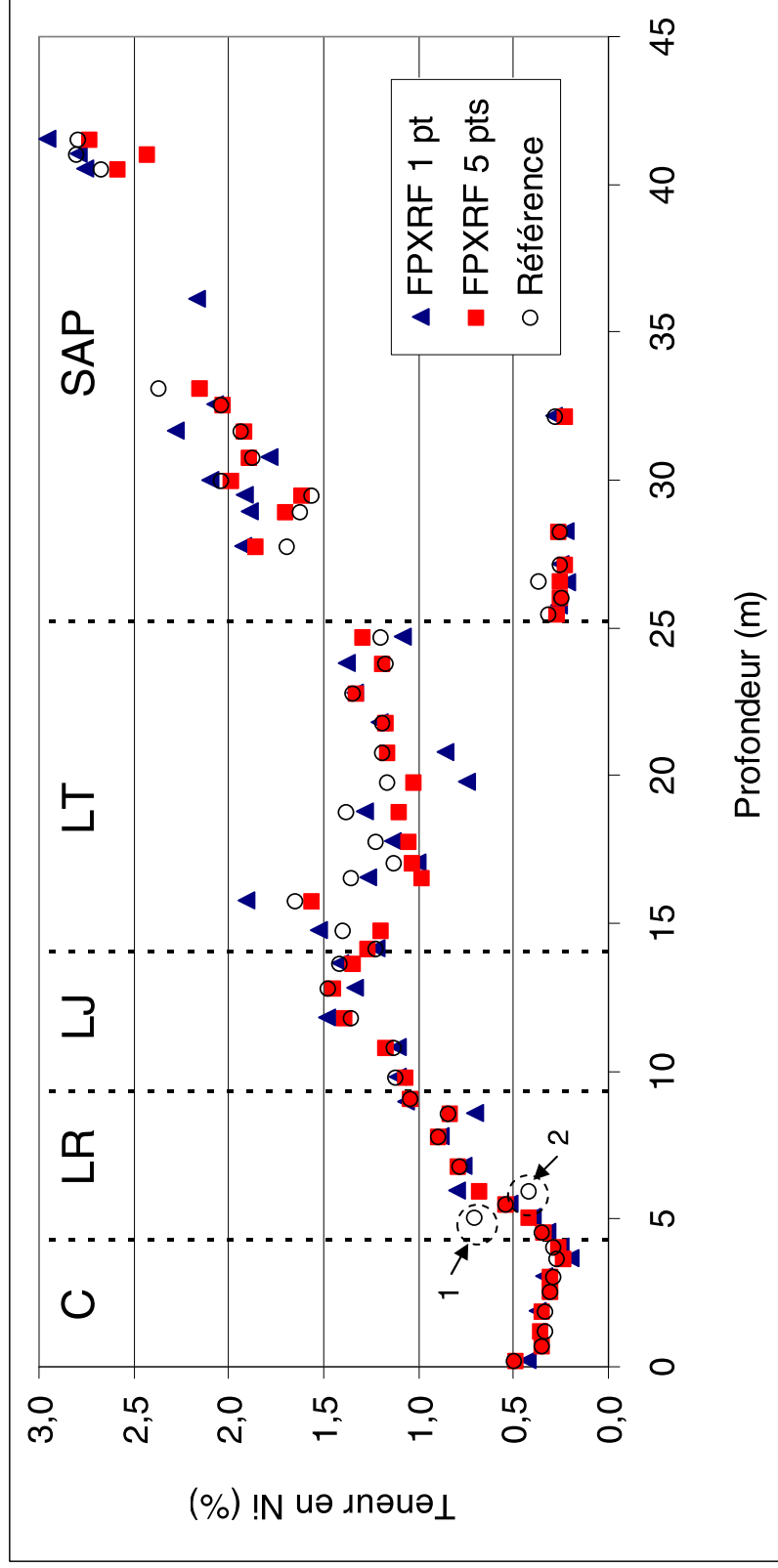


Illustration 70 : Comparaison des teneurs en Ni (%) faites par ICP (Référence) et au FPXRF (en bleu 1 mesure par carotte et en rouge 5 mesures par carotte) le long d'un sondage ; C : Cuirasse ; LR : Latérite Rouge ; LJ : Latérite Jaune ; LT : Latérite de Transition et SAP : Saprolite.

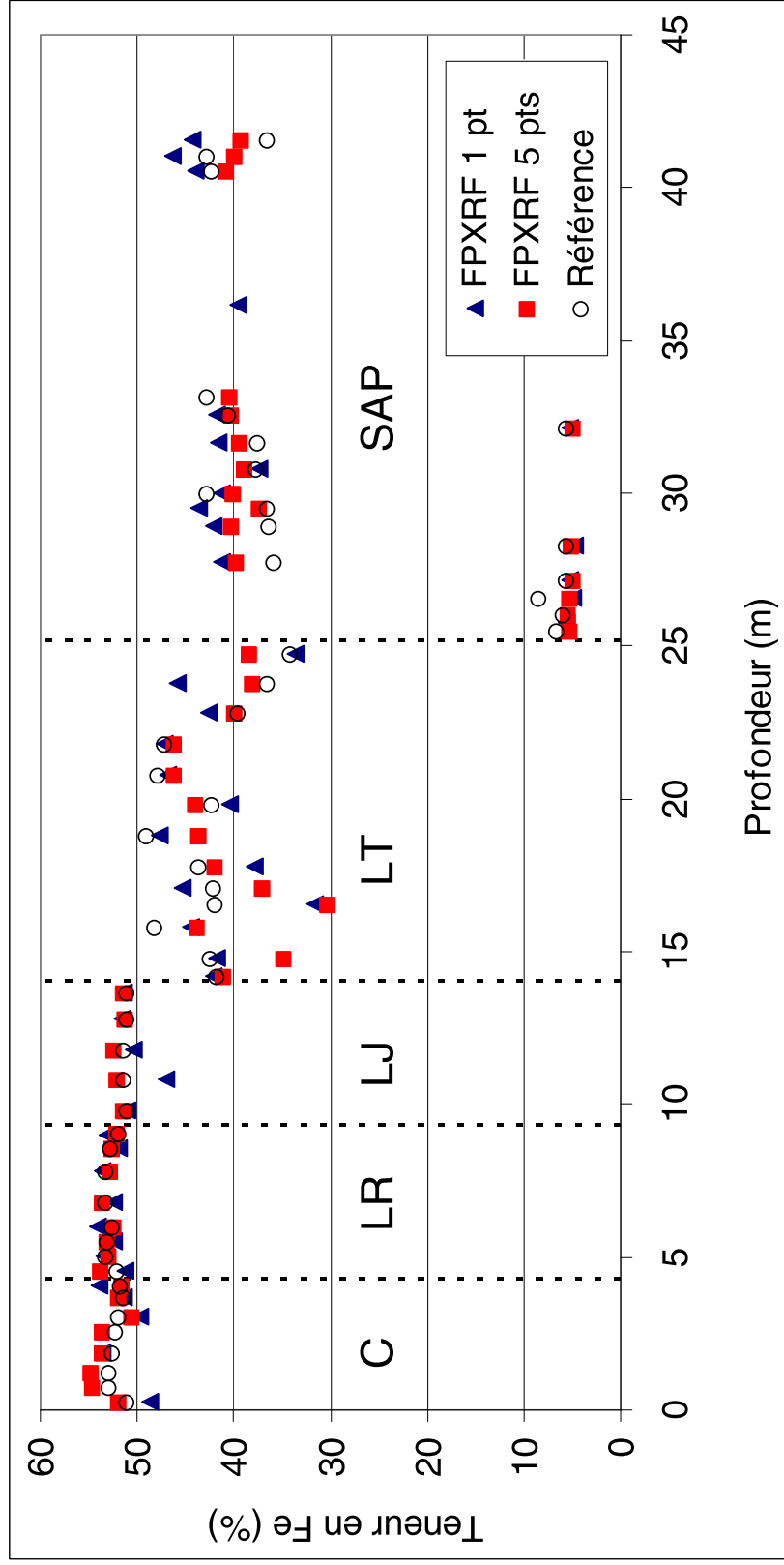


Illustration 71 : Comparaison des teneurs en Fe (%) faites par ICP (Référence) et au FPXRF (en bleu 1 mesure par carotte et en rouge 5 mesures par carotte) le long d'un sondage ; C : Cuirasse ; LR : Latérite Rouge ; LJ : Latérite Jaune ; LT : Latérite de Transition et SAP : Saprolite

4.2.2. Analyse d'un sondage destructif

Les 5 derniers mètres d'un sondage destructif ont été analysés au FPXRF. Le sondage est conditionné dans des boudins plastiques de 256 μm d'épaisseur et de 1 mètre de longueur. Les teneurs et les humidités ont successivement été mesurées avec le FPXRF (1 mesure de 15" sur le filtre principal) et l'humidimètre à broches en 3 points (au milieu et à environ 20 cm des extrémités). L'illustration 72 montre les 5 derniers tronçons du sondage.



Traces
laissées par
les broches de
l'humidimètre

Illustration 72 : Photo du sondage destructif.

S'agissant d'un sondage destructif, l'échantillon est grossièrement broyé. L'utilisation de l'humidimètre à broches ne pose pas de problème au niveau opérationnel, elles pénètrent facilement au travers du sac PVC. Pour assurer un maximum de cohésion, le boudin est, lors de la mesure, pressé autour des broches. L'échantillon, constitué de saprolite, est peu humide (10 à 15 % sur la majorité des points).

Les humidités ayant été mesurées, il est possible d'appliquer les relations de compensation [8] et [11] définies pour respectivement le nickel et le fer au chapitre 3 (analyses au laboratoire). Pour chaque tronçon de 1 mètre, les 3 mesures sont compensées individuellement avant d'être moyennées. Les résultats sont présentés sur les illustration 73 et illustration 74.

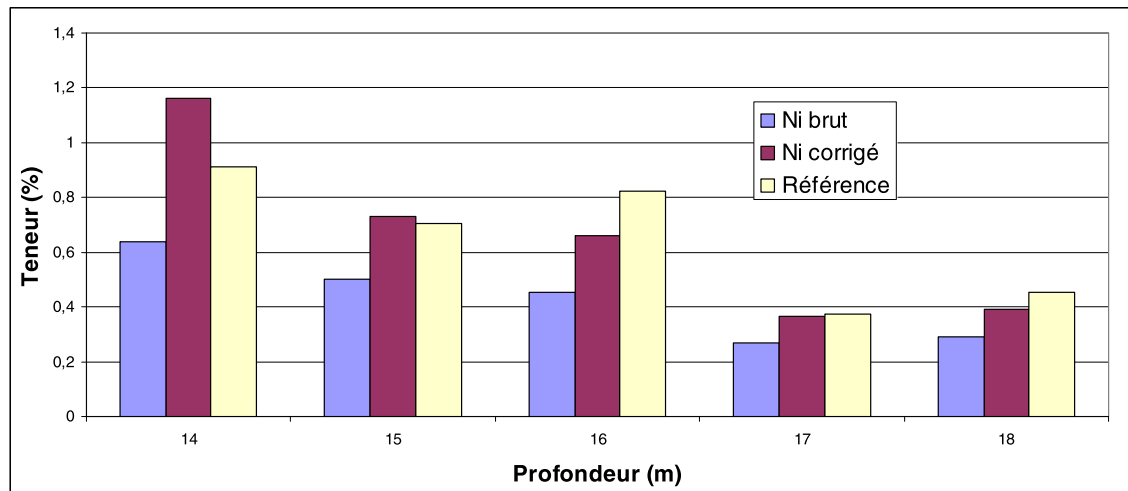


Illustration 73: Comparatif entre les teneurs corrigées et la référence – Nickel.

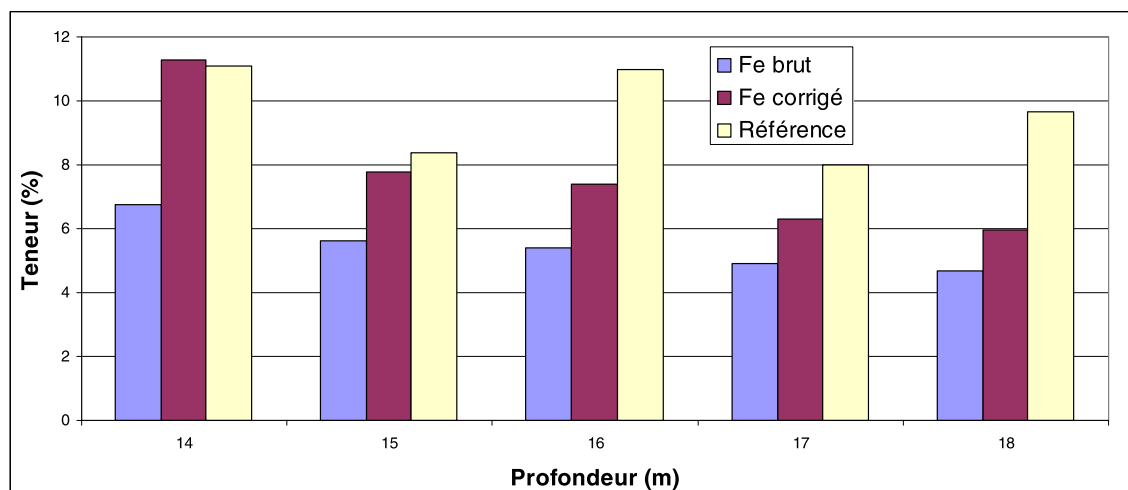


Illustration 74 : Comparatif entre les teneurs corrigées et la référence – Fer.

Ces 2 illustrations montrent que seule la moitié des teneurs sont correctement corrigées. Mais vraisemblablement, ce n'est pas la technique qui est à mettre en cause ici, mais plutôt le mode opératoire et le protocole :

- le film plastique est plus épais que le film utilisé lors de la phase de calibration,
- l'humidimètre à broches n'est pas correctement calibré,
- le matériau est grossièrement broyé, la mesure d'humidité n'est pas fiable (elle le serait d'avantage sur un matériau plus compacté),

- s'agissant de latérites, le nombre de mesure au mètre doit être augmenté (échantillonnage).

Les conditions expérimentales étant sujettes à discussions ici, il est difficile de conclure sur l'efficacité du FPXRF sur sondage destructif. En prenant d'avantage de précautions (mesure de l'humidité, augmentation du nombre de mesures), il est cependant fort probable que les résultats soient bien meilleurs. La durée globale du projet et la période limitée de location du FPXRF n'ont pas permis une investigation plus poussée.

4.2.3. Dispersion des teneurs sur blocs décimétriques de latérites

La présente analyse a pour objectif de déterminer les variations spatiales des teneurs sur des blocs décimétriques de latérites. Au total, 30 blocs ont été prélevés sur front.

Dans un premier temps, chaque échantillon est retaillé à l'aide d'une spatule afin de rafraîchir les différentes surfaces et de les rendre planes (illustration 75). Cette dernière opération facilite la mesure au FPXRF. Au total, 9 à 10 mesures de 15" ont été prises au FPXRF sur chaque bloc.



Bloc après taillage à la spatule



Analyse d'un bloc au FPXRF

Illustration 75 : Photographies des blocs retaillés avant et pendant l'analyse au FPXRF.

La répartition des blocs par faciès, après révision en fonction de la composition chimique, est la suivante : 6 blocs de latérites rouges ($M = 9$), 14 blocs de latérites jaunes ($M = 10$) et 10 blocs de latérites de transition ($M = 9$). M est le nombre total de mesures par bloc.

Les analyses suivantes portent uniquement sur les données brutes, l'hypothèse avancée est que l'humidité est constante en tout point d'un même bloc¹⁴.

Dans un premier temps, il est possible de tracer les teneurs moyennes et les écarts-types obtenus pour chaque bloc en fonction du faciès d'altération. Les différents graphes sont donnés en annexe 7, ils montrent une fois de plus que la dispersion sur le nickel est plus importante que pour le fer.

Le fait de prendre 9 à 10 mesures par bloc va permettre d'analyser l'évolution moyenne des dispersions en fonction du nombre N de mesures ($N \leq M$), N variant de 1 à 9 ou de 1 à 10 selon le faciès d'altération considéré. Si $N = 1$, cela signifie que M combinaisons sont possibles pour chaque bloc. Si $N = M$, le nombre de combinaison passe à 1. Dans le cas général, le nombre de combinaisons possibles est donné par la relation [16] suivante (combinaison) :

$$C_M^N = \frac{M!}{N!(M-N)!} \quad [16]$$

Pour chaque bloc, il existe donc C_M^N combinaisons possibles qui chacune vont conduire à une teneur moyenne en nickel, fer, etc. Pour chaque valeur de N, les écarts ont été calculés par rapport à la référence qui, dans le cas présent, correspond à la moyenne des M mesures. Si M est suffisamment grand, la moyenne doit être très proche de la teneur réelle.

Pour chaque faciès d'altération, il est finalement possible de tracer la moyenne des écarts type, la moyenne des teneurs minimales et maximales en fonction du nombre de points de mesures N (Illustration 76 à Illustration 78 pour le nickel et Illustration 79 à Illustration 81 pour le fer).

¹⁴ D'après les mesures d'humidité avec le Phazir, les moyennes des dispersions sont de 2,76 %, 3,81 % et 4,25 % pour les latérites rouges, jaunes et de transition respectivement.

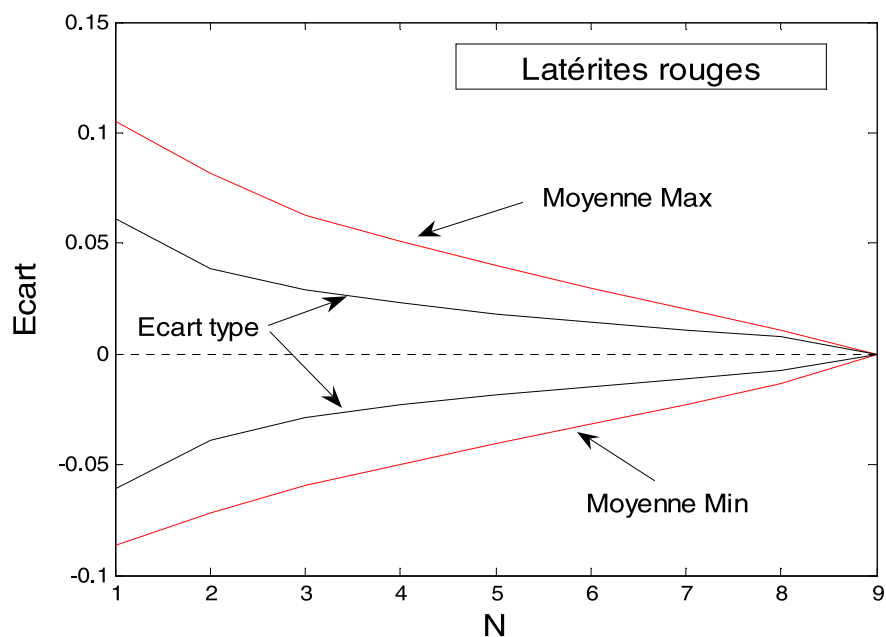


Illustration 76 : Variations de l'écart-type et de la moyenne en fonction du nombre de points de mesure pour les échantillons de latérites rouges – Nickel.

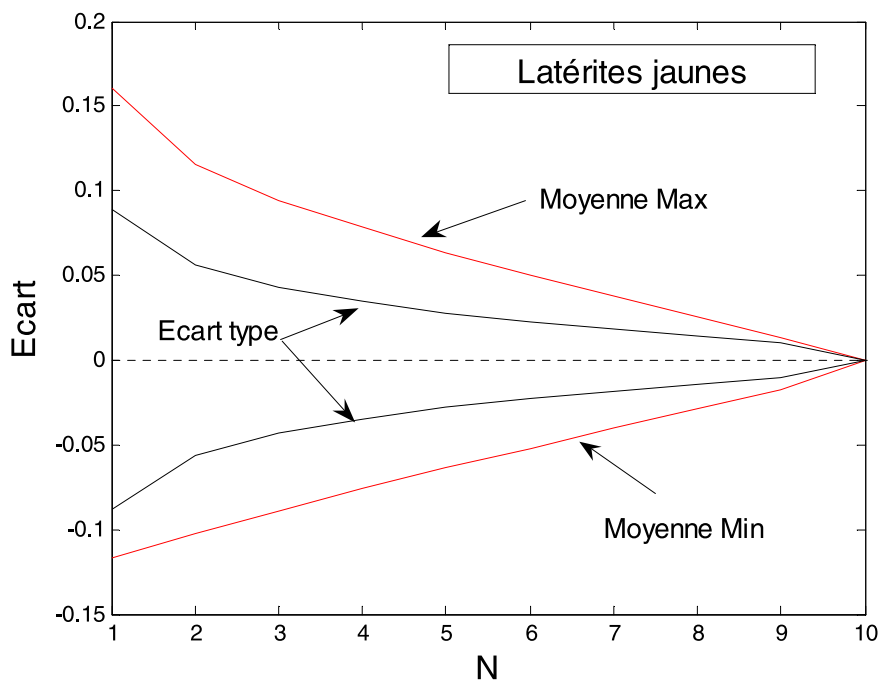


Illustration 77 : Variations de l'écart-type et de la moyenne en fonction du nombre de points de mesure pour les échantillons de latérites jaunes – Nickel.

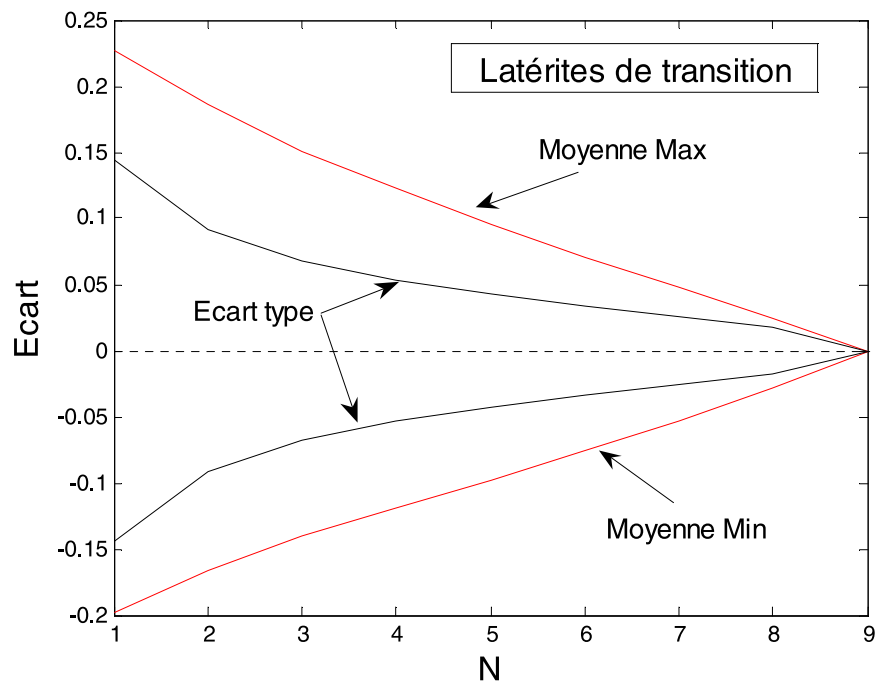


Illustration 78 : Variations de l'écart-type et de la moyenne en fonction du nombre de points de mesure pour les échantillons de latérites de transition – Nickel.

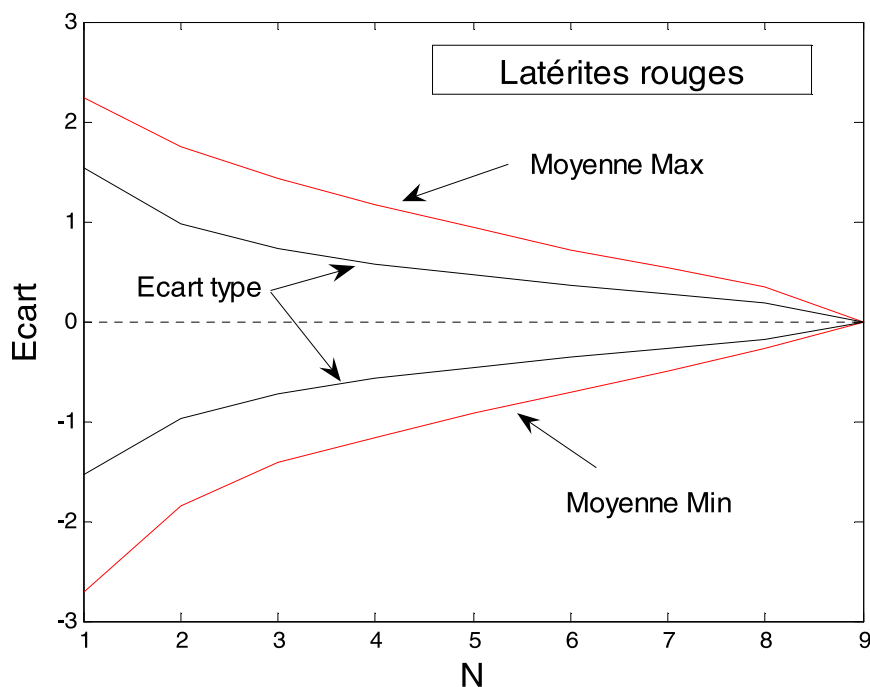


Illustration 79 : Variations de l'écart-type et de la moyenne en fonction du nombre de points de mesure pour les échantillons de latérites rouges – Fer.

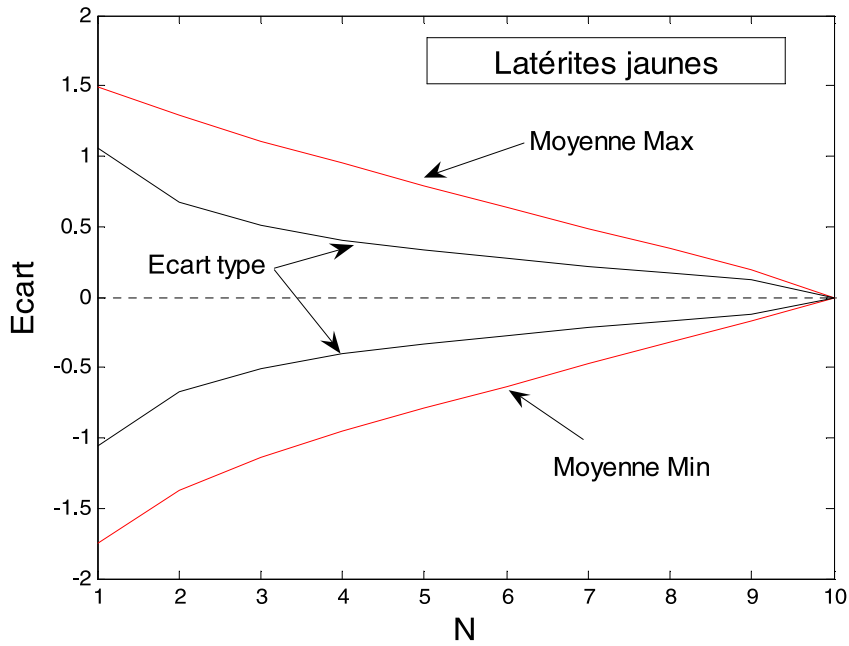


Illustration 80 : Variations de l'écart-type et de la moyenne en fonction du nombre de points de mesure pour les échantillons de latérites jaunes – Fer.

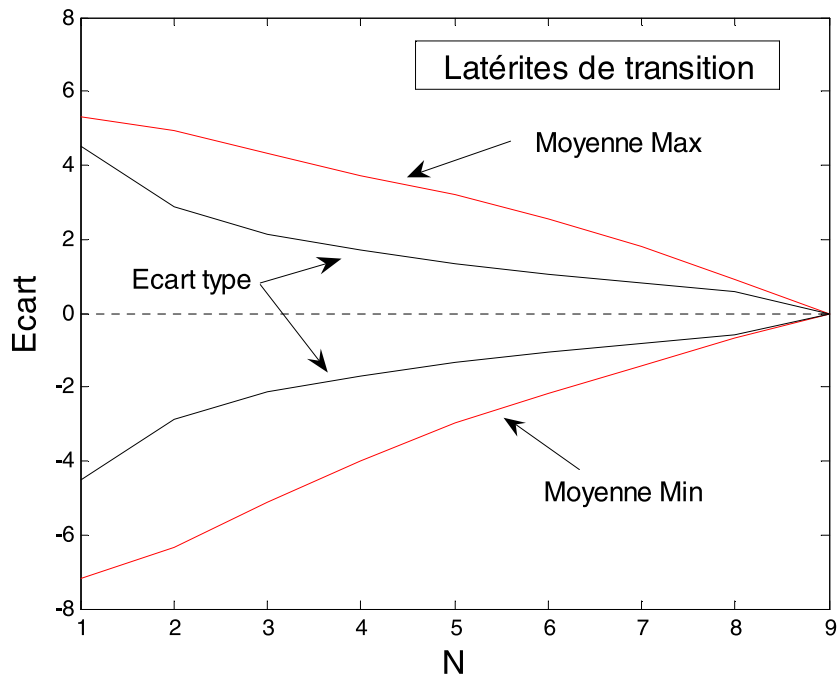


Illustration 81 : Variations de l'écart-type et de la moyenne en fonction du nombre de points de mesure pour les échantillons de latérites de transition – Fer.

Les illustrations précédentes montrent globalement que plus l'altération est avancée, plus les dispersions sont faibles. Cette conclusion est logique puisque d'une part le matériau devient de plus en plus homogène et que d'autre part, la granulométrie diminue. Si l'on se base sur un cube décimétrique, 3 mesures sont suffisantes dans les latérites rouges et jaunes pour obtenir une incertitude de 0,1% et de 1 % pour le nickel et le fer respectivement. Dans les latérites de transition (et si l'on extrapole dans les saprolites), il conviendra d'augmenter ce nombre à 7 ou 8 comme le montre l'illustration 87 dans le cas du fer (c'est aussi le cas pour le nickel mais de manière moins marquée).

4.2.4. Analyse directe sur front

Le principal intérêt d'investir dans un appareil portable à fluorescence X est de l'utiliser *in situ*, avec toutes les contraintes et limitations que cela implique. A moins de pouvoir préparer l'échantillon sur place, l'humidité, la granulométrie et l'état de surface de l'échantillon à analyser vont fortement perturber la mesure.

Dans les latérites et plus généralement dans les matériaux terreux, l'état de surface de l'échantillon n'est pas réellement problématique puisqu'il est en général aisé, après rafraîchissement de la zone, de lisser la surface à mesurer. Cette opération peut s'effectuer à l'aide d'une spatule ou par tassement avec une petite masse ou un outil spécifique (Illustration 82). Lorsque le matériau à analyser est caillouteux, il est plus difficile, voire impossible, de présenter à l'appareil une surface lisse. Dans ce cas, le volume analysé n'est plus géométriquement correct.

L'eau contenue dans les échantillons atténue (diffusion et absorption) les rayonnements X. Au laboratoire, il a été défini des relations qui permettent de compenser les valeurs brutes en nickel et fer en fonction du taux d'humidité. Sur front, cela implique que l'on ait accès à cette information à l'aide d'une sonde (de conductivité, à neutrons, TDR ou IR etc.) Les relations obtenues en laboratoire l'on été sur des échantillons pulvérisés, de taille contrôlée. In situ, la granulométrie peut varier de manière importante. Selon la quantité d'eau, la taille et la nature des particules, l'eau peut entourer les grains, pénétrer dans les interstices et/ou faire gonfler le volume total. Dans ces conditions, le problème de l'humidité ne peut se réduire à une équation faisant intervenir uniquement la quantité d'eau. D'autres analyses plus complètes (humidité, granulométrie, mouillabilité) en laboratoire seront peut être à envisager pour compléter le modèle.

Au-delà du lien qui la lie à l'humidité, la granulométrie pose aussi le problème de la représentativité de l'échantillon. En effet, le FPXRF analyse un volume donné de matériau (diamètre de la fenêtre x par une profondeur d'environ 3 mm). Plus ce dernier est fin plus le nombre de particules, contenu dans ce volume, est important. Lorsque la taille augmente et que finalement seule une particule ou une fraction de celle-ci est analysée, se pose le problème de sa représentativité par rapport à son environnement proche.



Illustration 82 : Préparation de la zone d'analyse (a) ; zone aplanie (b) et analyse par FPXRF de la zone (c).

Au total, 57 échantillons bruts auront été analysés. Parmi ceux-ci, 27 l'ont été directement sur front (3 mesures au minimum par échantillon) et les 30 autres correspondent aux blocs décimétriques présentés au paragraphe précédent (9 à 10 mesures par échantillons). Au niveau des faciès, le lot est constitué de 24 latérites rouges, 16 latérites jaunes et 17 latérites de transition. Après analyse au FPXRF, chaque échantillon a été séparé en 2 fractions, l'une étant envoyée aux différents laboratoires (internes ou externes) pour l'analyse des teneurs par XRF ou ICP et l'autre au laboratoire de l'UNC/PPME à Nouméa pour l'analyse à l'étuve de la teneur en eau et le stockage.

a) Analyse des teneurs en nickel

La droite de régression entre les mesures de référence et les mesures brutes FPXRF est présentée sur l'illustration 83.

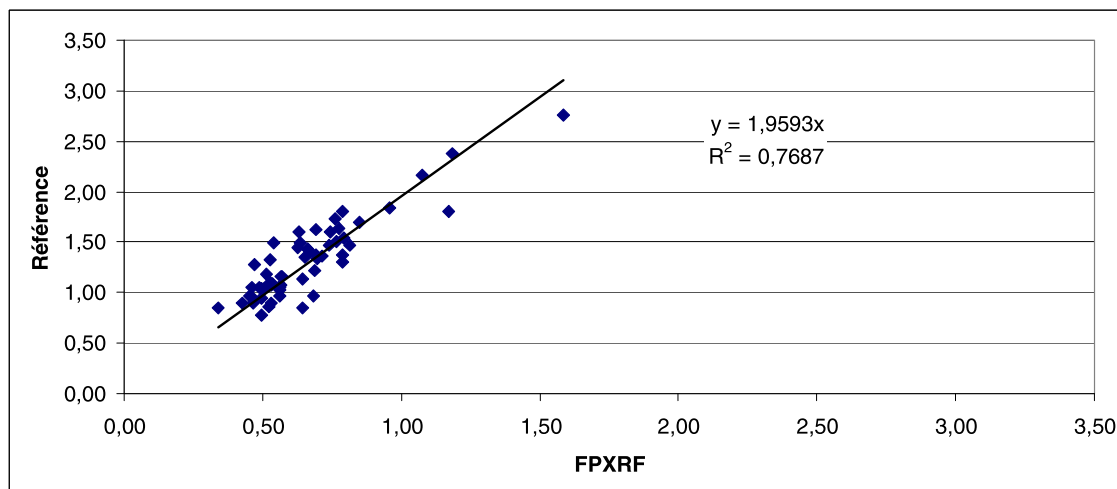


Illustration 83 : Comparatif entre les mesures FPXRF sur front et les mesures de référence – cas du nickel

La pente a de la droite de régression est ici de 1,96 alors qu'elle était de 1,26 sur pastilles dans le cas du nickel. Cette augmentation est principalement due à l'humidité qui, pour l'ensemble du lot, est de $40 \pm 5\%$. L'humidité varie néanmoins assez peu dans les couches de latérites¹⁵. La pertinence de mesurer l'humidité de tous les échantillons pour les compenser un à un a été vérifiée par rapport à l'estimation de l'humidité moyenne sur le front.

Connaissant la teneur moyenne en eau des échantillons, il est possible de calculer le facteur correctif moyen à appliquer à l'ensemble du lot en utilisant l'équation [8] déterminée au laboratoire :

$$a = 1,26 \times \frac{100}{100 - H\%} = 1,26 \times \frac{100}{100 - 40} = 2,1$$

Connaissant de plus la dispersion sur la teneur en eau, il est possible d'encadrer cette valeur et de trouver $a = 2,1 \pm 0,2$. Bien que l'encadrement intègre la valeur de 1,96, la fourchette d'erreur reste néanmoins importante. La droite de régression obtenue en multipliant les données FPXRF par le facteur de correction de 2,1 est montrée sur l'illustration 84.

¹⁵ En tout cas au cours de la période de visite, i.e. au mois de juin, et sur les sites miniers concernés.

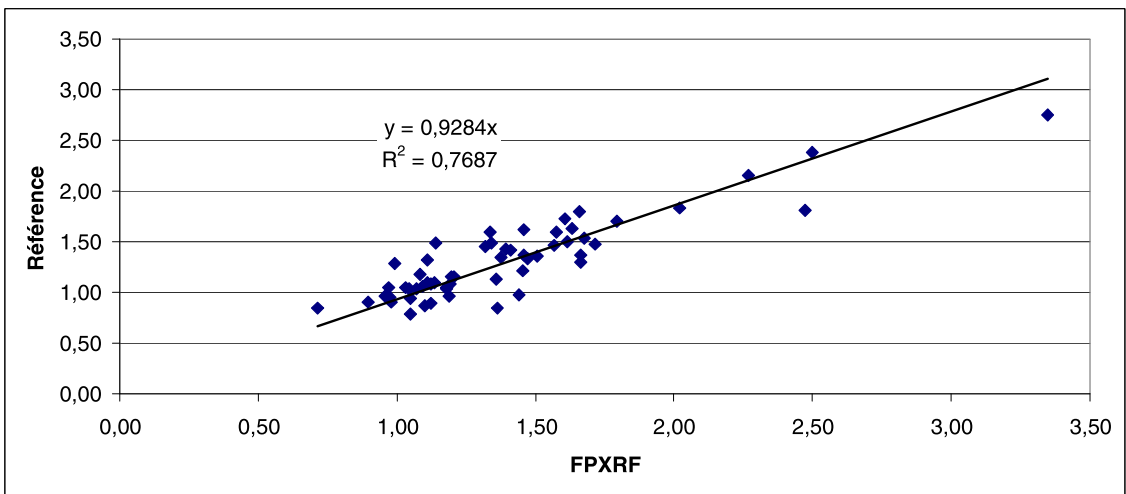


Illustration 84 : Comparatif des teneurs en Ni après correction par la teneur moyenne en eau.

La pente de la droite se rapproche de 1, mais le coefficient de détermination R^2 est inchangé.

Il est également possible, puisque la teneur en eau de tous les échantillons est connue, de les compenser un à un en utilisant la même relation que précédemment mais en remplaçant l'humidité globale de 40 % par les humidités mesurées individuellement. Les résultats sont présentés sur l'illustration 85.

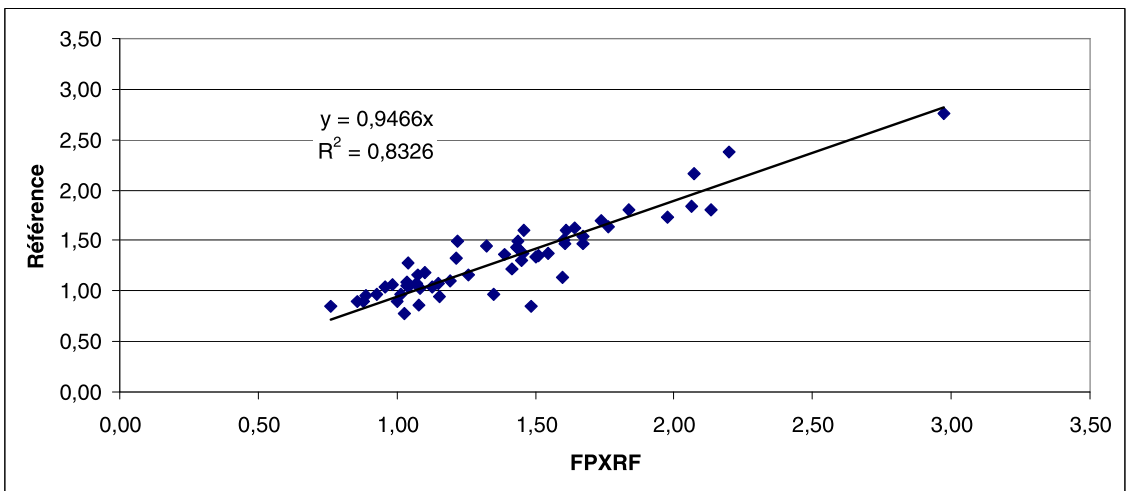


Illustration 85 : Comparatif des teneurs en Ni après correction par la teneur en eau de chaque échantillon.

La pente de la droite est très proche de 1 mais les valeurs seront toujours, en moyenne, surestimées. Par contre, le coefficient de détermination R^2 progresse de 0,77 à 0,83 ce qui montre que les points sont davantage resserrés autour de la droite

de régression, et donc de la bissectrice puisque la pente est proche de 1. Mesurer et compenser chaque échantillon par sa teneur en eau permet donc de réduire la dispersion des données FPXRF compensées par rapport à la référence.

Les paramètres de la méthode décrite précédemment ne sont pas issus des valeurs obtenues sur front, mais de mesures en laboratoire. Les mesures sur front servent donc de test à la méthode. Les résultats sont prometteurs pour le nickel mais d'autres essais en laboratoire devront être entrepris pour s'assurer de sa robustesse.

• Méthodes de compensation à partir des mesures sur front

Il est par ailleurs possible de se servir directement des mesures *in situ* pour déterminer le modèle paramétrique linéaire le plus adapté. Pour cela, il faut définir plusieurs équations¹⁶ dont on a cherché à obtenir le ou les paramètres par régression simple ou multiple. Par rapport aux relations déterminées en laboratoire, les données de mesure sur front servent ici à adapter le modèle et non plus à le tester.

Soit R la teneur de référence, N la valeur brute mesurée au FPXRF, N_c la valeur corrigée et $H\%$ l'humidité exprimée en pourcentage.

Méthode 0 (M0)

Cette méthode doit permettre de rechercher la pente a de la droite de régression entre les valeurs brutes sur front et les valeurs de référence (voire Illustration 82). L'humidité n'intervient pas directement dans la relation, elle est incluse dans le paramètre a ¹⁷ :

$$R = a \times N \xrightarrow{\text{Régression}} a$$

$$N_c = a \times N$$

Méthode 1 (M1)

La méthode 1 suppose que les écarts entre les mesures sur front et les mesures de référence sont linéairement liés à l'humidité :

$$R - N = a \times H\% + b \xrightarrow{\text{Régression}} (a, b)$$

$$N_c = N + a \times H\% + b$$

¹⁶ 5 méthodes ont été testées mais d'autres combinaisons peuvent être envisagées. L'idéal serait de se reposer sur un modèle physique mais le nombre de paramètres étant important et les phénomènes physiques en jeu étant complexes, il est illusoire de chercher un modèle physique complètement adapté.

¹⁷ Rechercher une régression linéaire entre les valeurs FPXRF et les valeurs de référence est possible ici car l'humidité varie peu.

Méthode 2 (M2) :

La méthode 2 utilise le rapport des teneurs à la place des écarts :

$$\frac{R}{N} = a \times H\% + b \xrightarrow{\text{Régression}} (a, b)$$

$$Nc = N \times (a \times H\% + b)$$

Méthode 3 (M3) :

Les régressions précédentes sont des régressions simples (droites dans un espace à 2 dimensions). Si l'on fait l'hypothèse que la mesure brute au FPXRF et l'humidité sont des paramètres indépendants¹⁸, il faut rechercher les paramètres de la régression multiple suivante :

$$R = a \times N + b \times H\% + c \xrightarrow{\text{Régression}} (a, b, c)$$

$$Nc = a \times N + b \times H\% + c$$

Remarque : le tableau Excel™ intègre un module permettant de faire des régressions multiples. La méthode est présentée en annexe 8.

Méthode 4 (M4) :

Sur échantillon humide, la valeur mesurée au FPXRF est sous-estimée puisque l'eau contenue dans l'échantillon intervient dans le volume de détection sans pour autant participer à la fluorescence. De ce fait, elle n'est pas quantifiable. Les mesures en laboratoire ont montré qu'une simple règle de proportionnalité permet de corriger les teneurs en nickel.

Connaissant les teneurs brutes et de référence, il est possible de calculer l'humidité $H_t\%$ contenue, théoriquement, dans chaque échantillon par la relation :

$$H_t\% = R \times \frac{100}{R - N}$$

Ayant mesuré par ailleurs l'humidité réelle de chaque échantillon, les paramètres de la droite de régression peuvent être déterminés entre les humidités :

$$H_t\% = a \times H\% + b \xrightarrow{\text{Régression}} (a, b)$$

¹⁸ Le coefficient de corrélation entre les deux séries est de -0,25.

Finalement, la teneur brute est corrigée par la relation :

$$N_c = N \times \frac{100}{100 - (a \times H\% + b)}$$

Méthode 5 (M5) :

La méthode M2 suppose que le rapport des teneurs est directement proportionnel à l'humidité alors que la méthode 5 suppose que le rapport est proportionnel à $100/(100-H\%)$:

$$\frac{R}{N} = a \times \frac{100}{100 - H\%} + b \xrightarrow{\text{Régression}} (a, b)$$

$$N_c = N \times \left(a \times \frac{100}{100 - H\%} + b \right)$$

Les résultats graphiques de ces différentes méthodes sont présentés en annexe 9. Les principaux résultats sont regroupés dans le tableau 27 .

	M0	M1	M2	M3	M4	M5
a	1,96	0,006	0,026	1,727	0,6	0,927
b	/	0,256	0,99	0,0159	25,63	0,48
c	/	/	/	-0,453	/	/
R ²	0,8025	0,8426	0,8426	0,8226	0,8426	0,8421
σ	0,1873	0,1571	0,1575	0,1519	0,1571	0,1591

Tableau 27 : Comparatif entre les différentes méthodes de compensation.

Les 5 méthodes testées, de M1 à M5, donnent des résultats très comparables entre elles. La dispersion σ est de l'ordre de 0,16. Il est donc difficile de se prononcer pour une méthode ou une autre, cela est probablement dû au fait que l'humidité sur le lot varie peu.

La méthode 3 (régression multiple) est néanmoins celle qui conduit au facteur de dispersion σ le plus faible. Les illustrations 86 à illustration 88 comparent les données corrigées par la méthode 3 avec les données de référence pour les 30 blocs décimétriques de latérites.

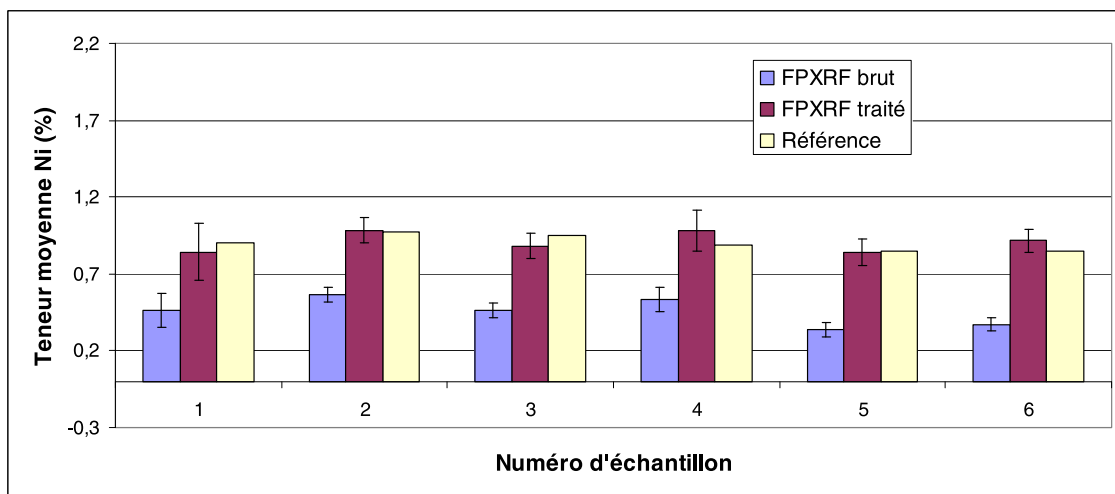


Illustration 86 : Comparatif entre les valeurs traitées et les valeurs de référence – cas des latérites rouges.

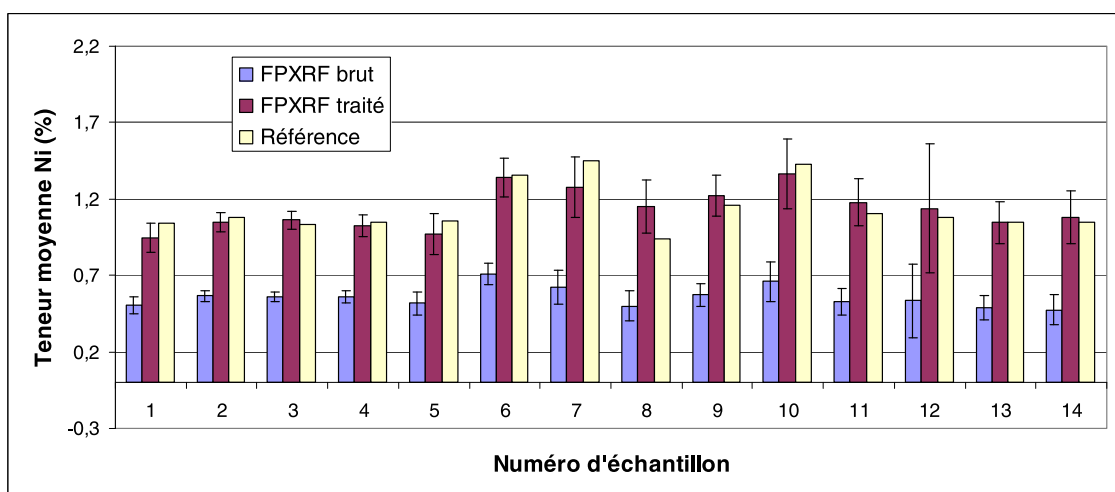


Illustration 87 : Comparatif entre les valeurs traitées et les valeurs de référence – cas des latérites jaunes.

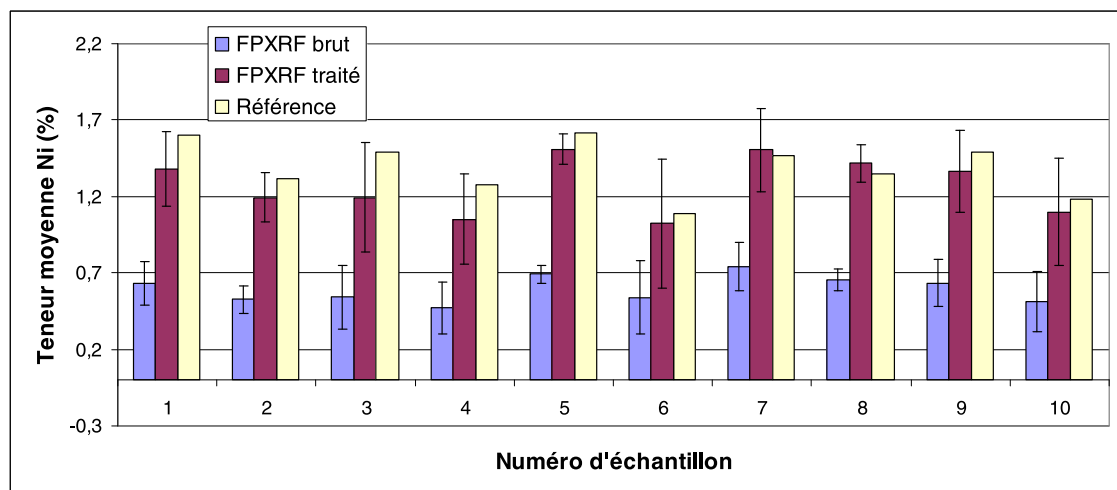


Illustration 88 : Comparatif entre les valeurs traitées et les valeurs de référence – cas des latérites de transition.

Les méthodes de compensation permettent de corriger les teneurs brutes. Certaines valeurs sont proches des valeurs de référence, d'autres sont plus éloignées. Néanmoins, dans tous les cas, les barres d'erreurs recouvrent les valeurs de référence. L'humidité n'est pas le seul problème à résoudre, l'échantillonnage spatial et la représentativité de l'échantillon envoyé au laboratoire sont aussi des paramètres qu'il est nécessaire de prendre en compte.

Remarque : le traitement des mesures à partir de la balance (cf. illustration 24) ne permet pas de correctement compenser l'humidité. D'une part, le nombre d'échantillons testé en laboratoire n'est pas suffisant et d'autre part, la balance n'est pas uniquement liée à l'humidité, elle l'est aussi à la granulométrie et à la nature de l'échantillon (composition, aspect terreux ou induré etc.). D'autres analyses en laboratoire seraient à envisager pour mieux comprendre son comportement et décider si cette information est pertinente pour corriger les teneurs brutes.

b) Analyse des teneurs en fer

A l'instar du nickel, il est également possible de tester la méthode de compensation décrite dans la partie « laboratoire » pour le fer qui est ici exprimé sous sa forme oxydée Fe_2O_3 .

La droite de régression entre les mesures de référence et les mesures FPXRF brutes est présentée sur l'illustration 89.

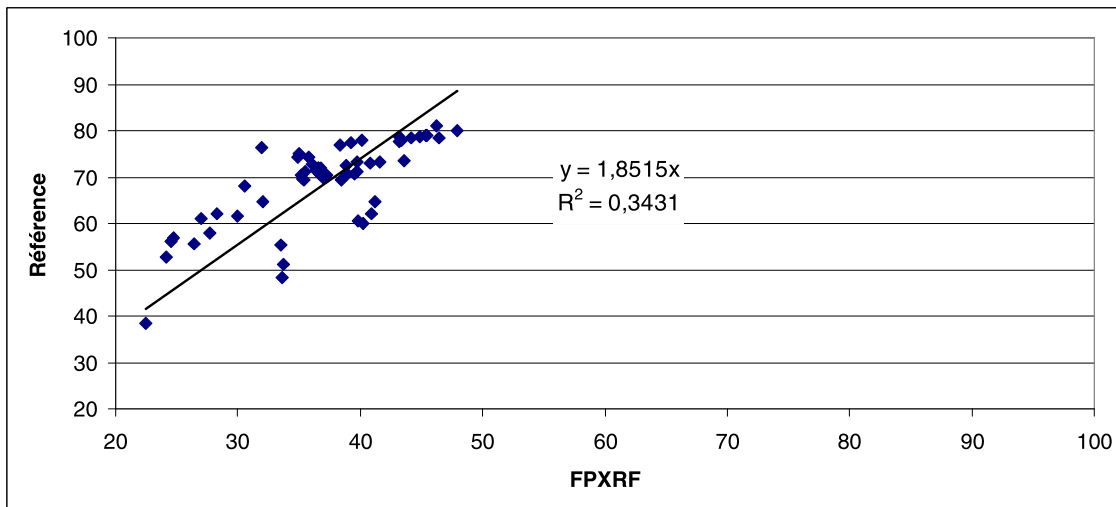


Illustration 89 : Comparatif entre les mesures FPXRF sur front et les mesures de référence – cas du fer

Les données sont ici très dispersées, le coefficient de détermination R^2 est très faible. La pente de la droite est de 1,85 alors que pour le nickel elle était de 1,96. Chacune de ces valeurs intègre le facteur de calibration et l'humidité. Pour le fer, le facteur de calibration est de 1,34 (lorsque le point d'intersection b est nul) et pour le nickel il est de 1,26. La part revenant à l'humidité est donc de 1,12 pour le fer et de 1,55 pour le nickel. L'humidité contenue dans les échantillons atténue donc moins le fer que le nickel, remarque qui a déjà été formulée au cours des expérimentations en laboratoire.

Connaissant la teneur moyenne en eau de nos échantillons, il est possible de calculer le facteur correctif moyen à appliquer à l'ensemble du lot en utilisant l'équation [10] déterminée au laboratoire :

$$a = 1,46 \times \frac{100}{100 - 0,8 \times H\%} = 1,46 \times \frac{100}{100 - 0,8 \times 40} = 2,15$$

$$b = -6,35$$

Remarque : lorsque le point d'intersection du facteur de calibration est nul ($b=0$), l'ordre des opérations peut être inversé, c'est-à-dire compensation par le facteur de calibration puis humidité ou vice-versa. Lorsque le point d'intersection est non nul, ce qui est le cas pour le fer, il faut dans un premier temps compenser l'humidité et ensuite appliquer le facteur de calibration.

La droite de régression, obtenue après correction des données FPXRF par les facteurs a et b précédents ($N_c = N \times a + b$), est présentée sur l'illustration 90.

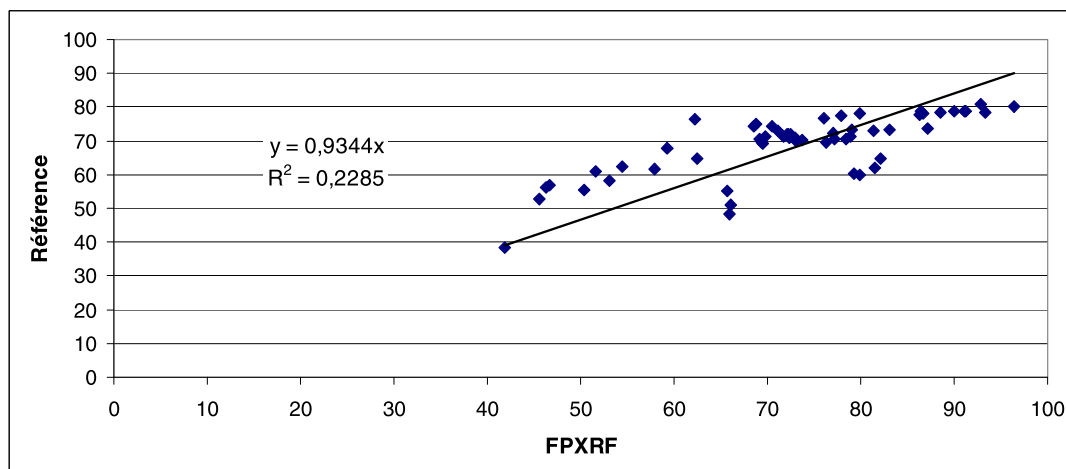


Illustration 90 : Comparatif après correction par la teneur moyenne en eau – cas du fer

La droite de régression se rapproche de la bissectrice puisque la pente passe de 1,85 à 0,93. Cette dernière valeur étant néanmoins inférieure à 1, les données seront légèrement surévaluées. Le coefficient de régression R^2 n'a pas progressé, il a même chuté, signe qu'une compensation par une teneur moyenne n'est pas efficace ici. L'illustration 91 montre ce qui se passe quand les humidités de chaque échantillon sont prises en compte.

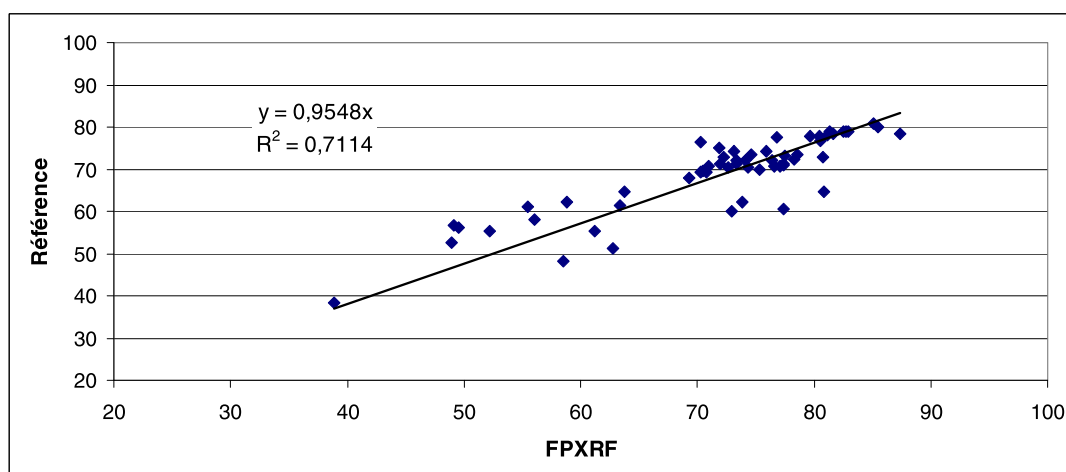


Illustration 91 : Comparatif après correction par la teneur en eau de chaque échantillon – cas du fer (front).

Le coefficient R^2 passe de 0,3431 à 0,7114. L'amélioration est donc notable lorsque l'on compense les échantillons un à un. Les échantillons composant le lot appartiennent à 2 catégories. Les teneurs ont été moyennées à partir de 3 mesures pour la première (front) et de 10 pour la seconde (blocs décimétriques). Si l'on s'intéresse à la seconde catégorie, le coefficient R^2 passe de 0,71 à 0,88 (Illustration 92).

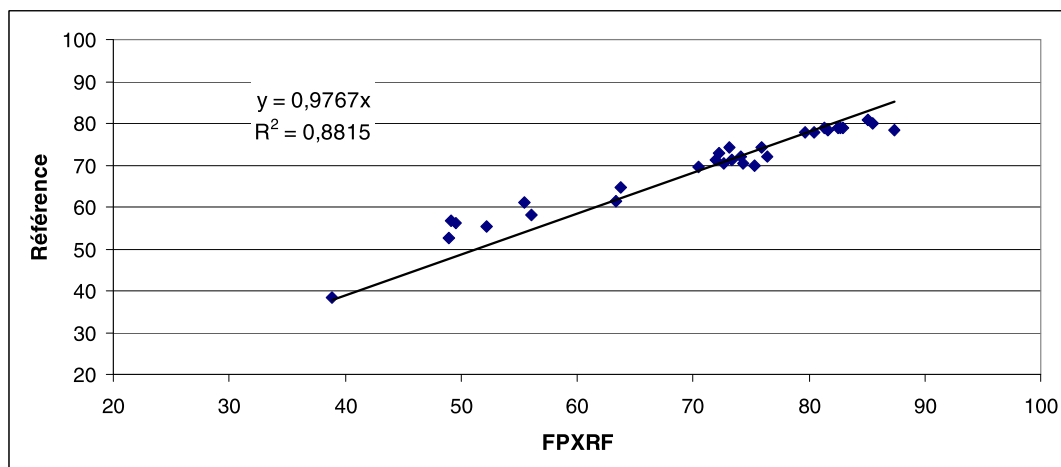


Illustration 92 : Comparatif après correction par la teneur en eau de chaque échantillon – cas du fer (blocs décimétriques).

Les données de la seconde catégorie sont donc d'avantage resserrées autour de la droite de régression que les données de la première catégorie. Visiblement, le nombre de points de mesure joue fortement sur l'estimation du fer. Cette constatation est en contradiction avec nos précédentes conclusions puisque dans les latérites, le fer est normalement obtenu avec une bonne précision sur un nombre limité de mesures. D'autres raisons peuvent être évoquées, la plus probable étant la représentativité des échantillons envoyés dans les différents laboratoires (problème de prélèvement et de quartage).

• Méthodes de compensation à partir des mesures sur front

Les résultats graphiques de différentes méthodes discutées précédemment (méthodes M0 à M5) sont présentés en annexe 10. Les principaux résultats sont regroupés dans le tableau 28.

	M0	M1	M2	M3	M4	M5
a	1,85	0,0098	0,034	1,761	0,98	1,268
b	/	0,079	0,531	1,112	7,923	-0,212
c	/	/	/	-39,69	/	/
R ²	0,3431	0,7843	0,7705	0,8191	0,7843	0,7836
σ	7,41	4,25	4,38	3,89	4,25	4,26

Tableau 28 : Comparatif entre les différentes méthodes de compensation.

A l'instar du nickel, les différentes méthodes donnent des résultats très similaires. Les compensations par la troisième méthode sont présentées pour les blocs décimétriques des différentes latérites (illustration 93 à Illustration 95).

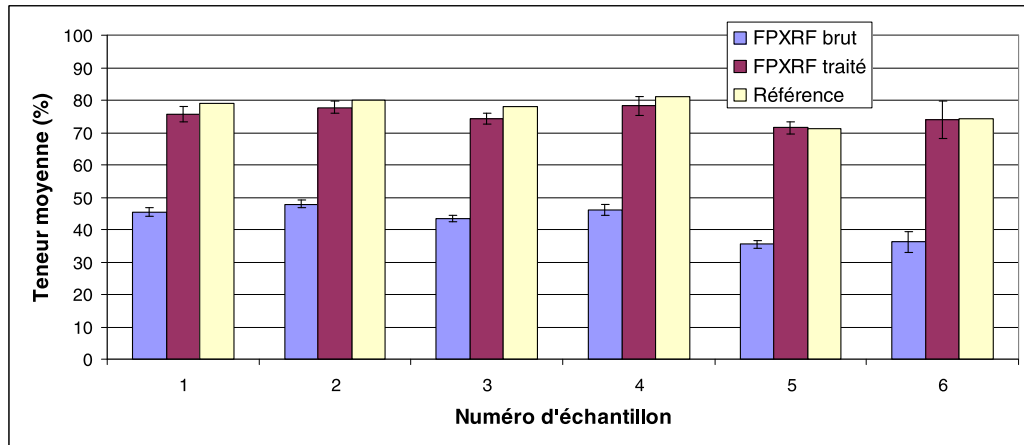


Illustration 93 : Teneurs moyennes en Fe - latérites rouges.

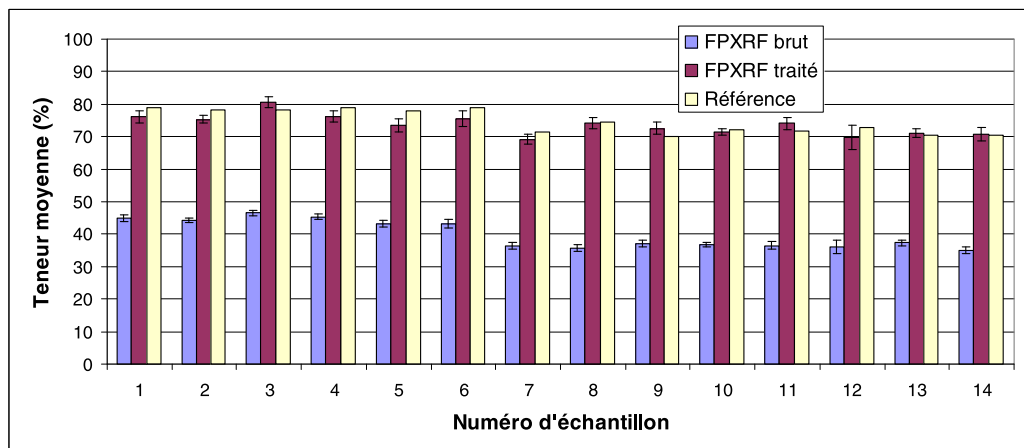


Illustration 94 : Teneurs moyennes en Fe - latérites jaunes.

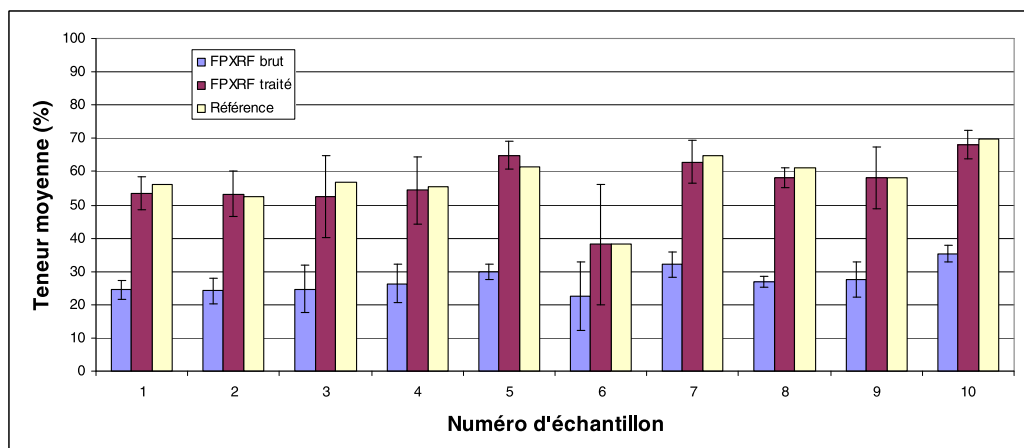


Illustration 95 : Teneurs moyennes en Fe - latérites de transition.

4.2.5. Bilan des analyse FPXRF sur le terrain

La mission terrain s'est déroulée sur une période de 1 mois. Plusieurs sites ont été visités et des mesures ont été effectuées sur sondages carottés et destructifs, sur fronts et sur des blocs de latérites (mesures ex-situ).

Les mesures FPXRF sur sondage carotté sec montrent une bonne corrélation avec les mesures de référence au niveau de la cuirasse, des latérites rouges et jaunes. Les écarts augmentent à partir des latérites de transition. Il conviendra donc d'augmenter le nombre de points de mesure par mètre en fonction du type de matériau. Il est entendu que l'utilisation du FPXRF sur un sondage sec n'a, en terme opérationnel, que peu d'intérêt pour les mineurs. En effet, le temps de séchage du sondage autorise une analyse au laboratoire, moins sujette à des incertitudes liées aux rémanences d'humidité, à la granulométrie et à l'aspect de surface du point de mesure. Malgré tout, le FPXRF demeure un moyen de contrôle rapide qui peut se révéler utile dans de nombreux cas. L'intérêt de tester l'appareil sur sondage sec est de dissocier les problèmes de granulométrie et d'échantillonnage des problèmes d'humidité. Les résultats obtenus représentent donc une limite à atteindre lorsque le sondage est humide.

Un test a par ailleurs été effectué sur un sondage carotté humide. Les applications du Phazir n'étant pas finalisées lors de cet essai, seules les données de l'humidimètre à broches étaient disponibles. Ce type de matériel n'est cependant pas du tout adapté à la mesure sur sondage carotté. En certains endroits, il est impossible de faire pénétrer la broche sur toute sa longueur, la mesure est donc erronée. Sur les fractions terreuses mais compactes, l'échantillon se casse et la mesure est impossible. La mesure d'échantillons mixtes (terreux et indurés) pose aussi problème, les broches n'étant pas en contact avec le matériau sur toute la longueur des tiges. Il existe sur le marché d'autres humidimètres qu'il conviendrait de tester en parallèle au développement du Phazir. Par exemple, "le Protimeter Humitest Survey" permet un double mode de mesure, par contact (broches courtes) et sans contact (radiofréquence).

Les résultats ainsi obtenus sur sondage carotté humide n'ont pas été présentés car la mesure de l'humidité s'est révélée peu fiable avec l'humidimètre à broches.

Les derniers mètres d'un sondage destructif ont par ailleurs été mesurés au FPXRF. Il s'agissait d'une saprolite relativement sèche, conditionnée dans des sacs PCV d'un mètre de longueur (boudin). La mesure d'humidité est possible avec l'humidimètre à broches. Il suffit de traverser le plastique et de « presser » le boudin autour des broches. Certaines mesures sont correctement compensées puisqu'elles sont proches de la référence, d'autres le sont moins. Les résultats de ce test ne sont donc pas concluants en l'état, mais plus que le principe, c'est le protocole qui est à revoir. Le plastique utilisé est plus épais que le plastique ayant servi lors de la calibration au laboratoire. Les facteurs de calibration ne sont donc pas adaptés. Cela n'explique cependant pas tout puisque certaines valeurs sont surestimées alors que d'autres sont sous-estimées. La mesure d'humidité avec l'humidimètre à broches peut aussi être remise en cause, celui-ci n'étant pas calibré pour les matériaux analysés et la saprolite

n'est que très grossièrement broyée (hétérogénéité, problème de contact avec les broches, etc.). S'agissant de saprolites, le nombre de mesures doit aussi être discuté. Les essais sur sondage carotté sec ont montré une grande dispersion dans les saprolites bien que chaque point de mesure corresponde à la moyenne de 5 mesures par tronçon de 1 mètre. Dans le cas du sondage destructif, seules 3 mesures ont été effectuées. Il conviendra donc d'augmenter la fréquence des mesures, quitte à diminuer la durée de chaque mesure. Il s'agit ici d'un problème d'échantillonnage, chaque mesure pouvant être correctement compensée localement sans pour autant que le résultat global le soit.

Plusieurs mesures ont par ailleurs été effectuées directement sur front ou sur blocs décimétriques de latérites. L'humidité a été mesurée à l'étuve. Les résultats de compensation à partir des relations établies au laboratoire sur des échantillons de test sont encourageants, les écarts à la référence étant réduits. Pour parfaire la méthode, d'autres essais en laboratoire devront être entrepris pour s'assurer qu'elle est adaptée en toute situation.

5. Recommandations Pratiques

Les différents tests menés en laboratoire et sur le terrain ont permis de mieux cadrer les capacités et les limitations des instruments. Il conviendrait de poursuivre cette étude pour affiner certains résultats et tester quelques pistes, mais l'expérience acquise permet dès à présent de proposer quelques recommandations pratiques que chaque mineur pourra utiliser ou adapter en fonction de ses propres contraintes. Ces recommandations ne doivent cependant pas aboutir à des solutions trop lourdes à mettre en œuvre sur le terrain faisant perdre tout avantage logistique à la technique.

D'une manière générale, le moyen le plus efficace pour obtenir des résultats fiables implique un minimum de préparation de l'échantillon sur place. La préparation la plus simple consistera à rafraîchir la zone et à lisser la surface d'étude. L'idéal serait bien entendu de pouvoir sécher et pulvériser l'échantillon, mais aujourd'hui une solution portable, autonome et simple à mettre en place n'est pas disponible.

Il faut noter qu'il est toujours possible et intéressant de pouvoir faire des mesures directes sans préparation mais que les teneurs indiquées par l'appareil sont toujours à prendre à titre qualitatif. Cela permet d'estimer l'hétérogénéité de la zone et, ainsi, de mieux cibler les prélèvements et leur nombre.

Le FPXRF est un appareil portable, il a donc vocation à être mis en œuvre sur le terrain dans des conditions parfois difficiles. Pour les « petits mineurs » n'ayant pas de laboratoire à disposition, le FPXRF peut néanmoins être utilisé sur paillasse. En dehors des éléments légers et du cobalt aujourd'hui, il est performant dès lors que l'échantillon est sec et broyé. Une utilisation mixte terrain/laboratoire est donc envisageable.

Le FPXRF n'est pas un instrument presse bouton, il doit au préalable être calibré. Deux approches sont envisageables, une calibration directe sur front qui conduira à des résultats peu précis¹⁹ mais qui dans certaines conditions peuvent être suffisants et une calibration à partir d'échantillons de référence secs et pulvérisés.

Le choix des échantillons de référence, la mesure et le suivi de la dérive instrumentale a déjà fait l'objet d'une discussion au § 3.1.8. Il n'est donc pas nécessaire d'y revenir et on supposera que les facteurs de calibration du FPXRF sont connus pour les éléments à analyser. Si un film est utilisé sur le terrain (ex. : Kapton®), il faudra bien entendu l'intégrer via les facteurs de calibrations adéquates en aval ou en amont de la mesure.

Le programme CNRT « Mesures in Situ des teneurs » est un programme court (12 mois) qui n'a pas permis de tester l'appareil et de définir un mode opératoire dans toutes les situations rencontrées. En particulier, le programme s'est focalisé sur les matériaux terreux (type latéritiques), la présence de zones indurées n'ayant pas été

¹⁹ Dans ce cas, l'humidité peut ne pas être mesurée directement mais seulement appréciée (peu humide, humide, très humide).

abordée. Néanmoins, quelques règles, issues de l'expérience acquise lors du programme ou des diverses discussions avec les mineurs, peuvent être énoncées. Il s'agira pour chaque utilisateur d'adapter les recommandations suivantes en fonction de ses propres objectifs et contraintes.

5.1. ECHANTILLONNAGE DE SURFACE OU SUR FRONT

L'échantillonnage de surface, réalisé par exemple au cours d'une exploration, ne nécessite à priori pas d'être aussi précis qu'au cours d'un pilotage de front. Les matériaux analysés peuvent être très divers (aspect, lithologie, matrice) et les possibilités de préparation de l'échantillon seront, pour des raisons évidentes d'encombrement, limitées.

Deux situations peuvent se présenter, la zone à analyser pouvant être à nue ou recouverte de végétation. Dans ce dernier cas, il conviendra de décaper la surface supérieure jusqu'à atteindre le niveau recherché (au plus quelques centimètres de profondeur). Les fragments organiques visibles (racines) devront être ôtés avant analyse au FPXRF (illustration 96).



Illustration 96 : Préparation de la zone à analyser.

Trois situations peuvent se présenter, l'échantillon peut être terreux et/ou induré.

5.1.1. Echantillon de type terreux

Lorsque l'échantillon est terreux, deux modes d'échantillonnage sont envisageables. Le premier consiste à prendre directement plusieurs mesures en différents points de la zone dégagée. Au préalable et dans la mesure du possible, chaque point de mesure sera tassé avec un outil adapté (pilon plat, dame, etc.). Il est conseillé de prendre au minimum 3 mesures de 15" (idéalement 7 à 8 mesures) si seul le premier filtre est utilisé et d'espacer les mesures de quelques centimètres au plus. Le second mode consiste à "grappiller" la surface et à collecter l'échantillon dans un sac ou une pelle de type transplantoir. Après avoir mélangé et tassé l'échantillon dans un récipient adapté,

3 mesures de 15" au minimum (idéalement 7 à 8 mesures) seront effectuées sur le mélange.

Si l'échantillon est sec ou très peu humide, la teneur corrigée sera obtenue en multipliant la teneur brute par le facteur de calibration (1,26 dans le cas du nickel). Si le mode de calibration utilisé est un mode particulier (CalFactors set 1 par exemple) qui intègre déjà les calibrations, la valeur lue correspond directement à la teneur corrigée. Si l'échantillon est humide, il faudra en tenir compte dans la correction des teneurs. Cela suppose bien entendu que l'on ait à disposition un humidimètre adapté ou à défaut que l'on estime cette humidité par expérience. L'utilisation d'un abaque (du type annexe 3) est possible en exploration mais elle peut également être corrigée en utilisant les formules [8] et [11] pour peu que l'on puisse poser le calcul (calculatrice ou Palm).

5.1.2. Echantillon induré

La durée du projet n'a pas permis d'approfondir la question des échantillons indurés. Un essai sur front a néanmoins été entrepris sur un fragment de roche moyennement altéré (saproлите) (illustration 97, photo de droite).



Illustration 97 : Analyse de zones indurées (photo de gauche source SLN).

Les résultats de ce test sont indiqués dans le tableau 29.

Mode opératoire	Nickel (%)	Fer (%)
Analyse directe sur le fragment	6,42	14,13
Première réduction à la massette	4,81	9,76
Deuxième réduction à la massette	3,68	11,53
Troisième réduction à la massette	3,03	14,4

Tableau 29 : Comparaison des analyses sur fragment plus ou moins concassé.

La teneur en nickel mesurée sur le fragment encore en place est élevée puisqu'elle atteint 6,42 %. Lorsque ce même fragment est réduit à la massette, la teneur diminue jusqu'à atteindre, dans l'exemple cité, la moitié de la teneur de départ. La diminution constatée est telle qu'il est improbable d'utiliser le FPXRF en mode "Industriel Cu/Zn" directement sur un échantillon induré, il est nécessaire de le réduire. Il ne s'agit certes que d'un exemple mais il est révélateur du mode "Industriel Cu/Zn". Dans ce mode, l'échantillon est supposé être une "soupe" d'atomes répartis aléatoirement. Le fait de broyer un échantillon finement permet de se rapprocher de ce modèle. Par contre, un échantillon induré conserve un arrangement qui est loin d'être aléatoire, les compensations ne sont donc plus statistiquement correctes.

Cet exemple montre qu'un simple concassage grossier d'un échantillon induré ne permet pas d'obtenir un résultat fiable.

5.1.3. Echantillon mixte

Une difficulté supplémentaire apparaît lorsque la zone est constituée d'une fraction terreuse et d'une autre indurée. Si cette dernière est altérée, il conviendra de prélever quelques fragments et de les réduire sur place. Se pose alors le problème de la représentativité de chaque fraction (terreuse et indurée) par rapport à la zone d'étude (problème d'échantillonnage). Si les teneurs de chaque fraction sont différentes, il conviendra de les pondérer en fonction de leurs proportions respectives. La proportion peut éventuellement être estimée par le géologue ou déterminée au retour à partir d'une photo que l'on analysera par traitement d'images (perspectives).

5.1.4. Calibration en laboratoire vs calibration sur front

La calibration en laboratoire consiste à relier les analyses FPXRF sur pastilles aux analyses de référence (XRF ou ICP). Sur le terrain, il faudra inclure cette calibration mais aussi compenser l'humidité et potentiellement la granulométrie après les avoir mesurées (ou estimée pour la granulométrie). Une autre approche est néanmoins envisageable. Elle consiste à mesurer directement les échantillons sur front, à prélever les échantillons et à les envoyer à l'analyse. Les facteurs de calibration peuvent être déduits à partir des paramètres de la droite de régression reliant les analyses de référence aux analyses FPXRF. Dans cette calibration, tous les paramètres sont pris en compte (porosité, humidité, granulométrie) mais l'objectif n'est pas de les compenser individuellement mais globalement. Les incertitudes seront donc plus grandes que dans le cas d'une calibration en laboratoire²⁰, mais cette approche peut-être suffisante dans certains cas. Afin de réduire les incertitudes, l'humidité peut être estimée par le géologue (peu humide, humide, très humide) mais la mesurer pour la compenser précisément impliquerait un très grand nombre de mesures sur front (au laboratoire, il est aisé de faire varier artificiellement la teneur en eau). Pour chaque faciès (latérites rouges, jaunes et de transition) et pour chaque classe d'humidité, un

²⁰ Pour peu que les modèles de compensations soient fiables

minimum de 10 mesures (uniformément réparties sur la plage des teneurs) est à envisager.

5.2. ANALYSE DE SONDAGES CAROTTES

Les mesures FPXRF sur sondage carotté sec ont montré une bonne corrélation avec les mesures de référence au niveau de la cuirasse, des latérites rouges et jaunes. Dans cette zone, 3 mesures de 15" par mètre sont un bon compromis entre efficacité et précision. Si certaines passes sont caillouteuses, il conviendra d'augmenter le nombre de points à 7 ou 8.

Les points de mesure devront être répartis le long de la carotte. Si la longueur de celle-ci est de 1 mètre et que la lithologie est identique sur toute la longueur, le schéma suivant pourra être utilisé (Illustration 98) :

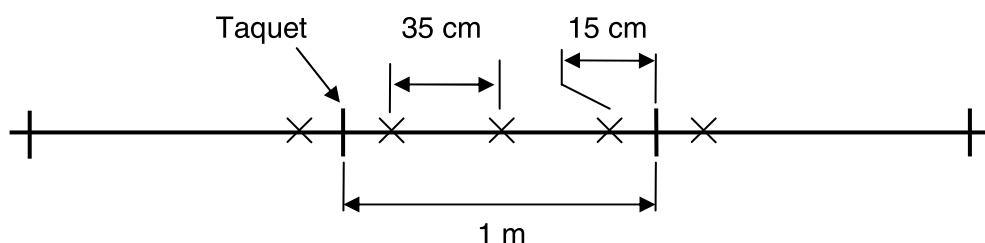


Illustration 98 : Nombre de mesure sur une carotte de 1 mètre de même lithologie.

Si la carotte présente une lithologie et/ou un aspect variable sur sa longueur, 3 mesures au minimum seront effectuées entre chaque recouvrement (Illustration 99). Réduire le nombre de mesures en dessous de 3 augmente le risque d'erreur.

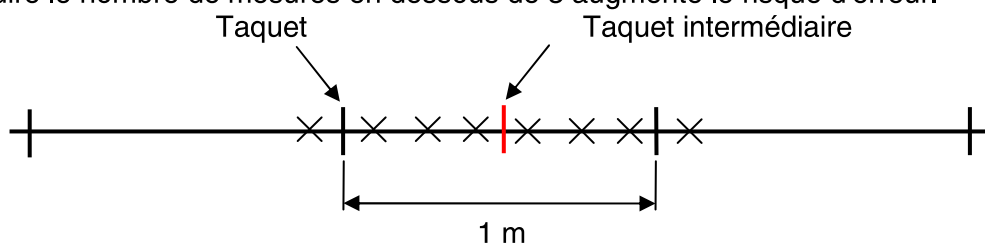


Illustration 99 : Nombre de mesure sur une carotte de 1 mètre de lithologie variable.

Les variations dues à l'hétérogénéité de la roche deviennent importantes dans les latérites de transition et les saprolites. D'après l'analyse des dispersions sur les blocs de latérites de transition, de 7 à 8 mesures sont nécessaires pour un cube de 10 cm de côté. Ramené au volume d'une carotte de 10 cm de diamètre et de 1 mètre de long,

cela signifie que plus de 80 mesures seraient nécessaires pour couvrir toute la carotte²¹. Une telle situation est bien sur inenvisageable, il conviendrait de prolonger l'étude de ces matériaux hétérogènes pour, d'une part, tester la variabilité spatiale (corrélogramme) et d'autre part, définir le nombre adéquat de mesures.

Une autre possibilité, qui conviendrait aussi bien aux latérites qu'aux saprolites terreuses, consiste à "grappiller" l'échantillon le long de la carotte. Cette manière de faire permet de moyenniser l'échantillon en amont, c'est-à-dire avant la mesure au FPXRF. Elle nécessite cependant une phase de préparation qui consiste à mélanger l'échantillon dans un récipient et à le tasser à l'aide d'un outil adapté. Quelques mesures doivent suffire pour caractériser les carottes. D'autre part, si l'échantillon est correctement mélangé, une seule mesure d'humidité devrait être suffisante.

²¹ Sous l'hypothèse d'indépendance des blocs.

6. Conclusion et perspectives

Le principal intérêt d'investir dans un appareil portable à fluorescence X 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 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 « Industriel Cu/Zn » aussi appelé « 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 FPXRF 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). Les facteurs de correction pour les saprolites et les latérites sont rassemblés dans les tableau 11 et Tableau 16.

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 latéritiques²², ils le sont plus difficilement dans le cas des matériaux saprolitiques. La meilleure illustration de la maîtrise ou non de l'hétérogénéité est donnée par l'illustration 70. 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.

²² Les latérites sont plus homogènes que les saprolites, elles sont de plus constituées principalement de fines et la mesure de l'humidité ne pose pas de problèmes particuliers.

L'humidité est le second paramètre qui intervient sur les teneurs en les minorants. Elle peut être compensée soit en utilisant des abaques qui ont été bâtis à partir d'un lot d'échantillons (annexe 3), 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 FPXRF. Si les résultats ont été plus ou moins satisfaisants pour les latérites rouges ou jaunes, ils le sont beaucoup moins actuellement pour les latérites de transition et ils ne le sont pas du tout pour les saprolites (Illustration 67). 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 dans le présent travail. La résolution de ce problème n'est plus d'ordre instrumental, le FPXRF est d'ores et déjà suffisamment mature (pour peu que l'humidité et la granulométrie puissent être contrôlées ou compensées).

Ce premier programme d'étude, limité à un an, a permis de mettre en évidence les performances, mais aussi les limitations de l'outil sur échantillons préparés (pastilles) et bruts (front). Les limites de détection ne sont certes pas équivalentes à celles des appareils de laboratoire, mais les résultats sont comparables pour les éléments principaux tels que le nickel et le fer (éléments présents en %) dès lors que l'échantillon est correctement préparé. Le problème de la détection du cobalt en présence de fer, discuté lors des premières visites avec les mineurs, est confirmé. Plusieurs demandes d'amélioration (dans le cadre du CNRT ou directement par les mineurs) ont été formulées auprès du constructeur, mais la nouvelle version GOLDD+ du FPXRF ne semble pas intégrer d'algorithme plus performant. L'analyse du magnésium n'est pas envisageable actuellement sur le terrain, l'adjonction d'une bouteille de gaz d'hélium, même de petite taille, et la durée de la mesure rendant l'opération peu pratique.

Bien qu'il soit envisageable de calibrer directement le FPXRF à partir de mesure sur le front, la procédure la plus générale implique au préalable une calibration sur échantillons secs et pulvérisés. Une première phase a donc été entreprise dans ce sens au laboratoire et les facteurs de calibration de plusieurs éléments ont été déterminés (fer et nickel en particulier). Sur le terrain et à défaut de pouvoir le préparer comme au laboratoire, l'échantillon à analyser est généralement humide et sa granulométrie n'est pas contrôlée. Il est donc nécessaire de prendre en compte ces paramètres à posteriori. Plusieurs équations ont été proposées pour compenser l'humidité sous l'hypothèse que celle-ci soit mesurable de manière fiable sur le terrain (humidimètre à broches, Phazir etc.). D'autres travaux devront être entrepris à l'avenir pour compléter cette approche. Quelques mesures ont par ailleurs été menées sur des échantillons granulo-classés du programme CNRT Rhéolat. Elles ont montré que les

latérites sont principalement constituées de fines, porteuses majoritaires du fer. Sachant qu'une préparation poussée de l'échantillon pour réduire la granulométrie sur le terrain est difficilement envisageable à l'heure actuelle, l'idée serait soit de compenser "statistiquement" les variations granulométriques et/ou de déterminer les incertitudes qu'elles engendrent. Pour ce faire, une étude plus approfondie devra être entreprise sur un plus grand nombre d'échantillons représentatifs des différentes mines du territoire. Humidité et granulométrie sont vraisemblablement indissociables, il conviendrait donc de traiter ces 2 problèmes de manière conjointe. Chercher à obtenir une mesure fiable (teneur + incertitude) en un point est certes indispensable, mais sa seule connaissance n'est pas suffisante dans le contexte de la mine. En effet, l'information importante n'est pas la teneur sur une zone réduite de 8 mm de diamètre, mais bien la teneur moyenne d'un bloc de plusieurs mètres de côté. Comment passer de quelques points de mesure très localisés à cette teneur moyenne est une question classique (mais complexe) dans le mode de la mine, mais l'utilisation d'un appareil portable ajoute une étape supplémentaire au niveau de l'échantillonnage. Ce problème n'a pas été traité dans le cadre du programme CNRT puisque fondamentalement, il s'agit plus d'une question de statistique et d'extrapolation que d'une question purement instrumentale. En tout état de cause, ces 2 problèmes sont indépendants mais avant de discuter de stratégie d'échantillonnage, il convient de s'assurer que la mesure et que les corrections soient correctes. Les mesures sur pastilles ont également montré que les incertitudes spatiales sont plus importantes que les incertitudes temporelles. Si l'objectif est de déterminer les teneurs en nickel et fer (filtre 1), cela signifie qu'il est plus judicieux de multiplier les mesures en différents endroits de l'échantillon que d'augmenter le temps de mesure. Si d'autres filtres doivent être utilisés, un compromis entre stabilité de la mesure (en particulier pour les éléments légers) et moyenne spatiale devra être recherché.

Plusieurs pistes de recherche peuvent donc être envisagées à partir de ce premier travail exploratoire. L'étape suivante devrait se focaliser en particulier sur les points listés ci-dessous :

1. Poursuite de l'étude en laboratoire sur les teneurs en fonction de l'humidité et de la granulométrie (étude conjointe) sur une base d'échantillons plus complète. Recherche d'une solution à partir de la « Balance » (En mode industriel, le FPXRF donne une liste d'éléments en % + le % Bal correspondant aux éléments non quantifiés. Les éléments analysés + la Balance font un total de 100 %).
2. Amélioration de la quantification des teneurs en eau à l'aide d'appareils de terrain avec la finalisation de la mise au point des applications sur le Phazir™ et la calibration de l'humidimètre à broches au-delà de 35-40 % d'eau. D'autres appareils tels que le "Protimeter Humitest Survey" pourront être testés et calibrés en parallèle.
3. La mise en évidence des incertitudes sur les mesures *in situ* pour chaque type de faciès, après compensation des humidités et de la granulométrie.

4. Développer des outils portables pour la préparation des échantillons, en parallèle à la recherche d'une solution de compensation de l'humidité à posteriori. Ces outils devront être de faible encombrement, sur batteries, de nettoyage et d'utilisation simple pour préparer des échantillons dont la taille finale des grains permettra d'obtenir des analyses fiables et reproductibles.
5. La version XL3t GOLDD+ actuellement commercialisée ne permet pas une meilleure détection du cobalt. D'autres études devront donc être entreprises en collaboration avec Thermo Fisher pour déterminer les améliorations effectives à apporter pour les futures générations d'instruments.
6. Définition et développement, en collaboration avec Thermo Fisher, de fonctionnalités logicielles : prise en compte de l'humidité, de la granulométrie, affichage des incertitudes etc.

7. Bibliographie

Bertin E.P. (1971) - Principles and practice of X-ray spectrometric analysis. Plenum Press, 679 p.

Dalibart M., Servant S. (2000) - Spectroscopie dans l'infrarouge, techniques de l'ingénieur, PA, p 2845.

Jenkins R. (1976) - An introduction to x-ray spectrometry. Philips Electronic Instruments, Heyden, 163 p.

Jenkins R., De Vries J.L. (1968) - Practical X-ray spectrometry. Second edition, Philips Technical Library, Springer - Verlag Inc. 190 p.

Lachance G.R. and Claisse F. (1995) - Quantitative X-ray fluorescence analysis, theory and application. John Wiley and sons Inc., 402 p.

Paris, J.P., Andreieff, P., Coudray J. (1979) - Sur l'âge Eocène supérieur de la mise en place de la nappe ophiolitique de Nouvelle-Calédonie déduit d'observations nouvelles sur la série de Népoui, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, France, Série D, 288, 1659-1661.

Pelletier B. (1982) - Origine et nature des minerais de nickel de Nouvelle Calédonie. SLN.

Schreyer S., Haibach F. (2008) - Determination of moisture in carbohydrates. Phazir-AP-105-Moisture, Polychromix, 5 p.

Trescases, J.J. (1975) - L'évolution géochimique supergène des roches ultrabasiqes en zone tropicale. Formation des gisements nickélifères de Nouvelle-Calédonie, Mémoire ORSTOM n°78, 255 p.

Golstein J., Newbury D.E., Joy D.C., Lyman C.E., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L., Michael J.R. (1992) - Scanning electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Plenum press, 840 p.

Annexe 1

Liste des éléments selon le filtre utilisé sur le FPXRF

Main Filter	Low Filter	High Filter	Light Filter
Mo, Zr, Sr, U, Rb, Th, Pb, Se, As, Hg, Zn, W, Cu, Ni, Co, Fe, Mn	Cr, V, Ti, Sc, Ca, K, S	Ba, Cs, Te, Sb, Sn, Cd, Ag, Pb	Al, P, Si, Ca, K, Cl, S, Mg

Filter Configuration

Mode
 Mining mode

Time

Main Range 60.0

Low Range 30.0

High Range 60.0

Light Range 30.0

Filter Time Field

Save

Annexe 2

Tableau de conversion des oxydes

Formula $\text{Conc. (metal)} = \text{Conc. (oxide)} * \text{Mol.Wt. (metal)}/\text{Mol.Wt. (compound)}$

Table 1-1. Oxide Conversion

Oxide	Conversion Factor
MgO	0.603
Al ₂ O ₃	0.529
SiO ₂	0.467
SO ₃	0.400
K ₂ O	0.825
CaO	0.715
TiO ₂	0.5995
V ₂ O ₅	0.5602
Cr ₂ O ₃	0.6842
Mn ₃ O ₄	0.7203
MnO	0.7745
Fe ₂ O ₃	0.6994
FeO	0.7773
Co ₃ O ₄	0.7342
NiO	0.7858
CuO	0.7988
ZnO	0.8034
PbO	0.9283
Fe ₂ O ₃	0.6994
Bi ₂ O ₃	0.8970
ZrO ₂	0.7403
MoO ₃	0.6665
WO ₃	0.7930
Ta ₂ O ₅	0.8190
Nb ₂ O ₅	0.6990
SnO ₂	0.7876

Annexe 3

Table de conversion de la teneur brute en nickel en fonction de la teneur en humidité

Ni	H%												
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
0,25	0,25	0,26	0,28	0,29	0,31	0,33	0,36	0,38	0,42	0,45	0,50	0,56	0,63
0,5	0,50	0,53	0,56	0,59	0,63	0,67	0,71	0,77	0,83	0,91	1,00	1,11	1,25
0,75	0,75	0,79	0,83	0,88	0,94	1,00	1,07	1,15	1,25	1,36	1,50	1,67	1,88
1	1,00	1,05	1,11	1,18	1,25	1,33	1,43	1,54	1,67	1,82	2,00	2,22	2,50
1,25	1,25	1,32	1,39	1,47	1,56	1,67	1,79	1,92	2,08	2,27	2,50	2,78	3,13
1,5	1,50	1,58	1,67	1,76	1,88	2,00	2,14	2,31	2,50	2,73	3,00	3,33	3,75
1,75	1,75	1,84	1,94	2,06	2,19	2,33	2,50	2,69	2,92	3,18	3,50	3,89	4,38
2	2,00	2,11	2,22	2,35	2,50	2,67	2,86	3,08	3,33	3,64	4,00	4,44	5,00
2,5	2,50	2,63	2,78	2,94	3,13	3,33	3,57	3,85	4,17	4,55	5,00	5,56	6,25
3	3,00	3,16	3,33	3,53	3,75	4,00	4,29	4,62	5,00	5,45	6,00	6,67	7,50
2,5	2,50	2,63	2,78	2,94	3,13	3,33	3,57	3,85	4,17	4,55	5,00	5,56	6,25
4	4,00	4,21	4,44	4,71	5,00	5,33	5,71	6,15	6,67	7,27	8,00	8,89	10,00

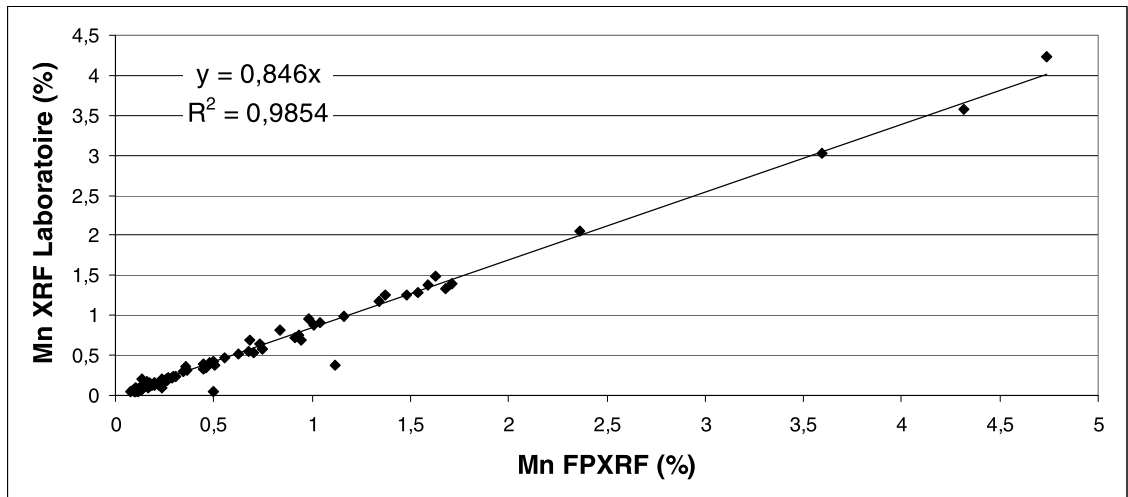
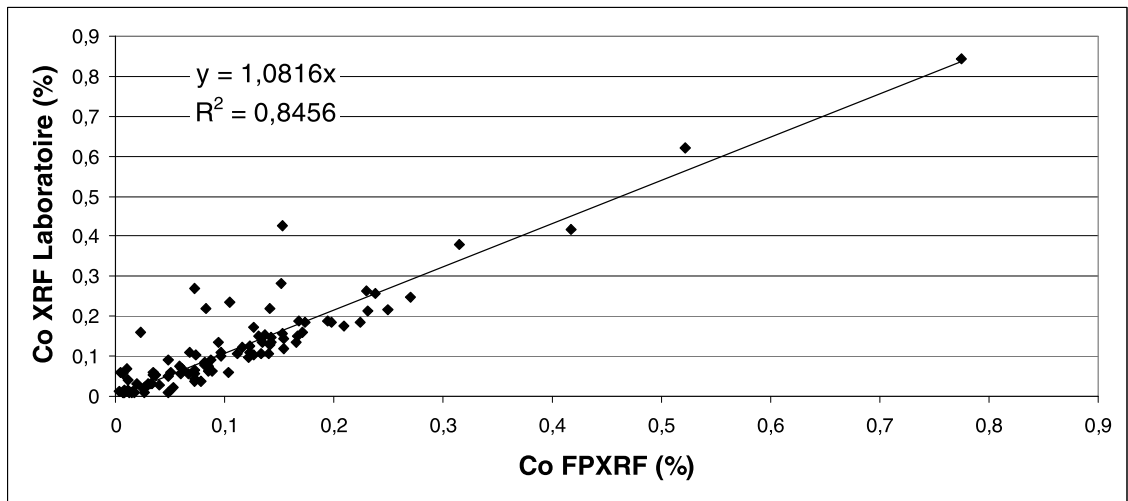
Annexe 4

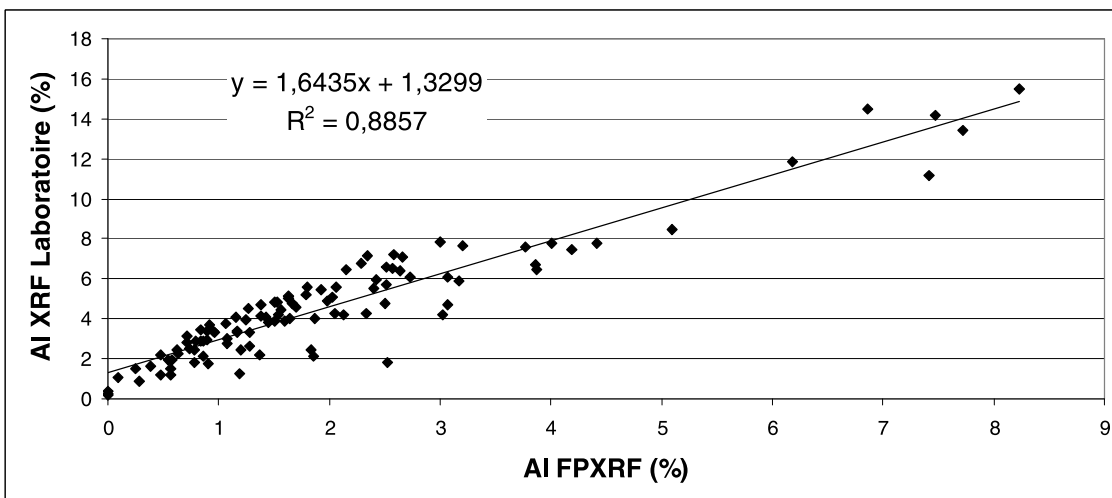
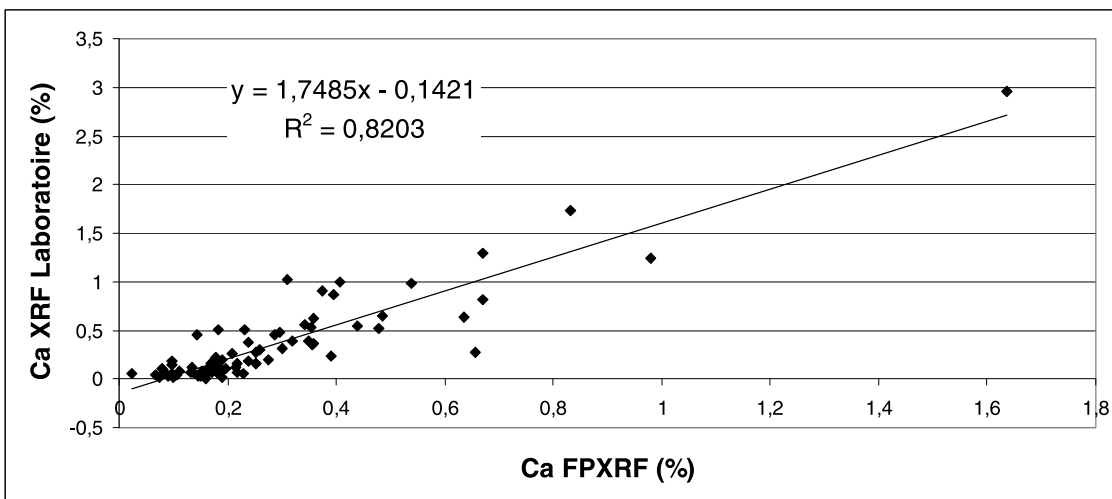
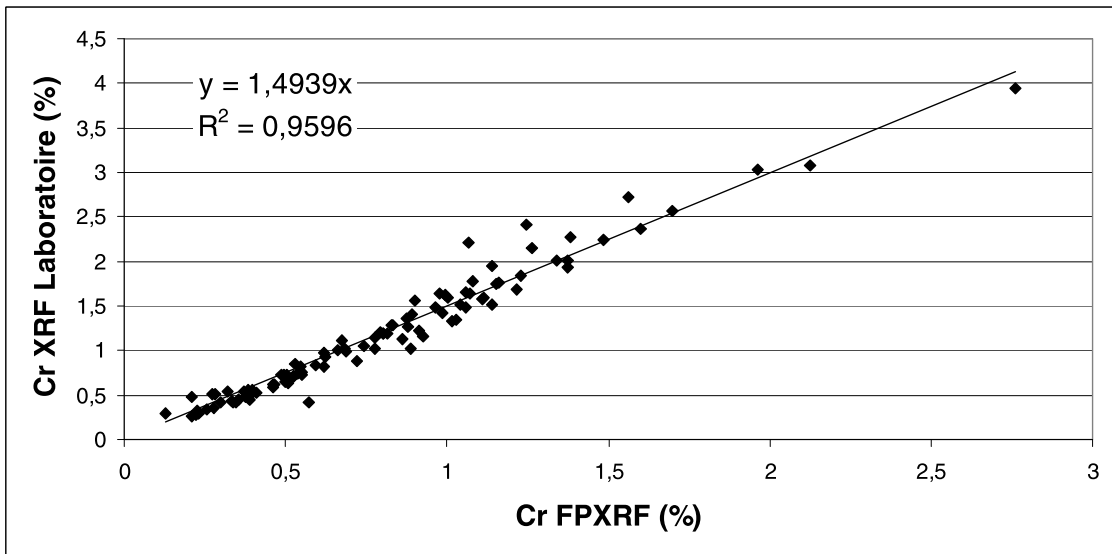
Table de conversion de la teneur brute en fer en fonction de la teneur en humidité

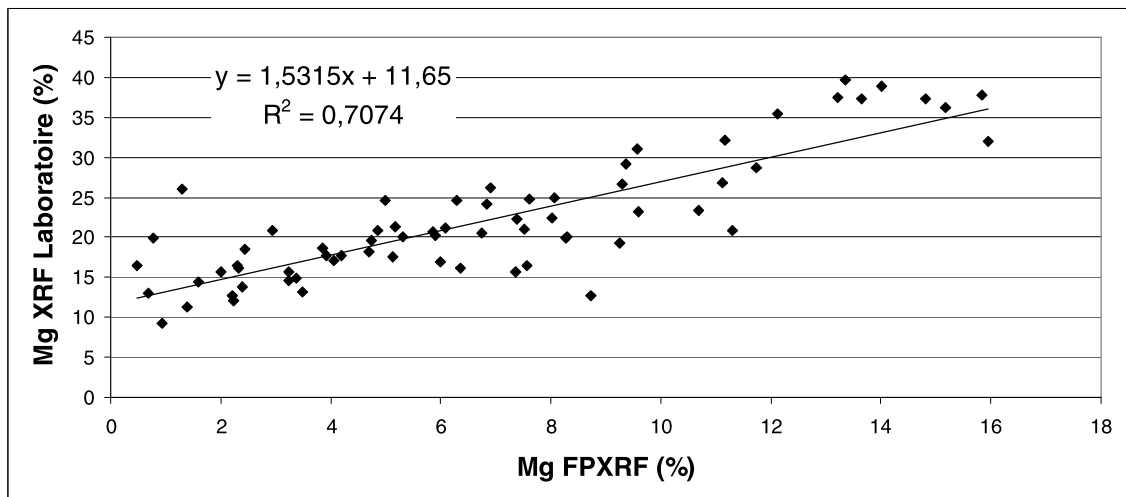
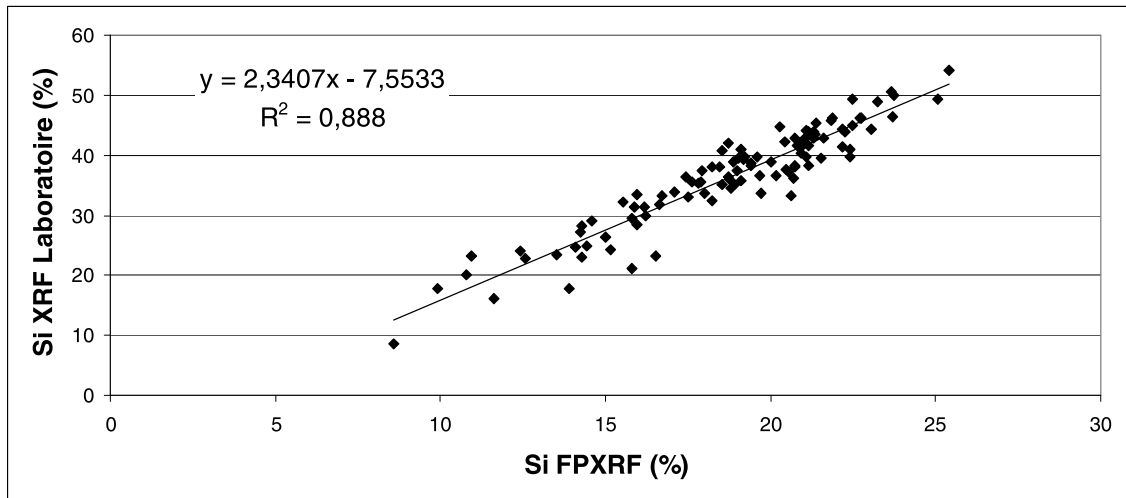
H%	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Fe													
5	5	5	5	6	6	6	7	7	7	8	8	9	10
10	10	10	11	11	12	13	13	14	15	16	17	18	19
15	15	16	16	17	18	19	20	21	22	23	25	27	29
20	20	21	22	23	24	25	26	28	29	31	33	36	38
25	25	26	27	28	30	31	33	35	37	39	42	45	48
20	20	21	22	23	24	25	26	28	29	31	33	36	38
35	35	36	38	40	42	44	46	49	51	55	58	63	67
40	40	42	43	45	48	50	53	56	59	63	67	71	77
45	45	47	49	51	54	56	59	63	66	70	75	80	87
50	50	52	54	57	60	63	66	69	74	78	83	89	96

Annexe 5

Droite de corrélation entre les teneurs XRF laboratoire et les teneurs FPXRF des éléments Co, Mn, Cr, Ca, Al, Si et Mg

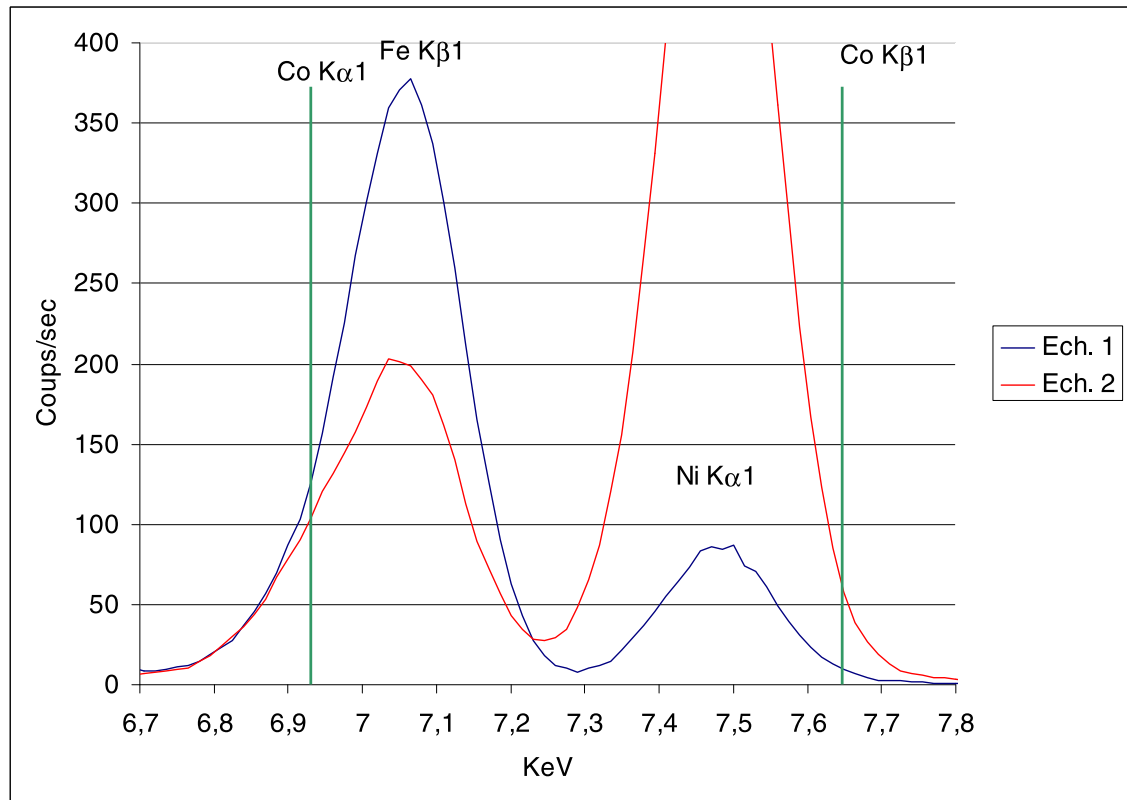






Annexe 6

Inférences entre les raies du Fer et du Cobalt et analyse du Cobalt dans une quarantaine de latérites



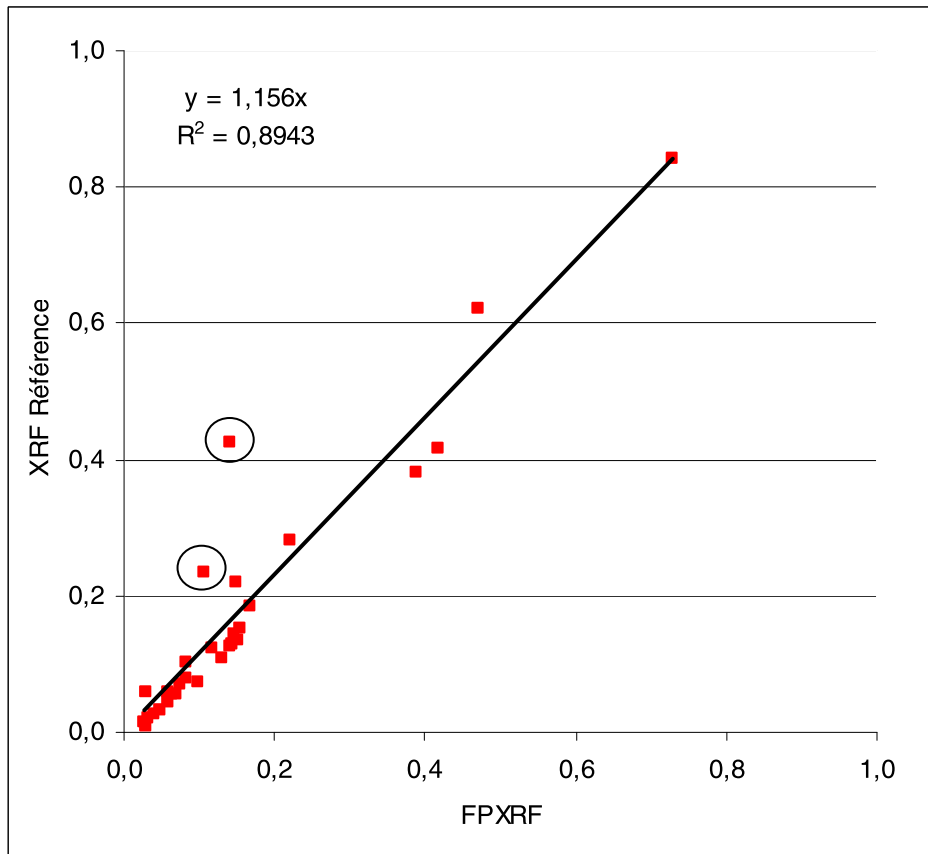
Les deux échantillons ont des teneurs en Co similaires mais des teneurs en Fe différentes (tableau ci-dessous). Lorsque la teneur en Fe est d'environ 10 %, le FPXRF quantifie correctement le Co par contre pour une teneur en Fe beaucoup plus élevée (~40 %), le FPXRF ne peut pas quantifier correctement le Co et sous évalue cette teneur.

	FPXRF	XRF laboratoire	
	Co %	Co %	Fe %
Ech. 1	0,14	0,425	39,73
Ech. 2	0,42	0,417	11,89

Une quarantaine d'échantillon de latérites a été analysée au laboratoire avec le FPXRF, les données ont été comparées aux données de XRF de référence (Illustration ci-dessous). Sur des échantillons broyés à 125 µm, les résultats des analyses du cobalt sont plus ou moins satisfaisants. Il semble qu'il soit possible de quantifier le cobalt mais seulement sur des échantillons broyés et homogénéisés.

On note que :

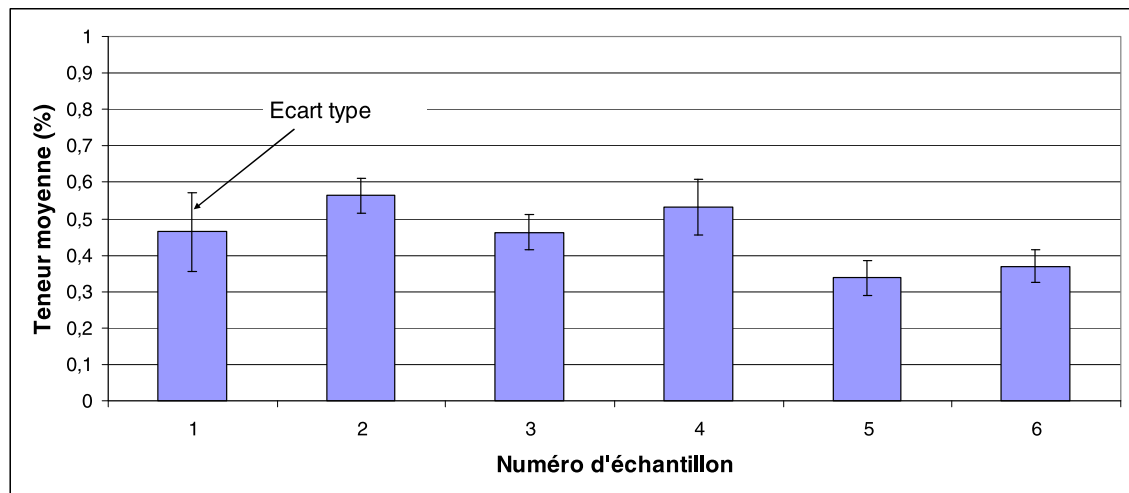
1. le FPXRF a détecté le cobalt pour 30 échantillons sur 40 et à le quantifier pour 28.
2. Si on fait abstraction de ces deux valeurs, on obtient un coefficient de calibration de $R^2 = 0,97$ ($y = 1,12x$).
3. Sur les 10 échantillons où le cobalt n'a pas été détecté, 6 ont une [Co] < 0,02 %, les 4 autres ont une [Co] entre 0,043 et 0,109 %.
4. Le FPXRF a pu quantifier le cobalt à des [Co] < 0,1 % dans 13 échantillons ; en général la [Fe] de ces échantillons est comprise entre 9 et 18 %, un seul échantillon présente une [Fe] de 30 %.



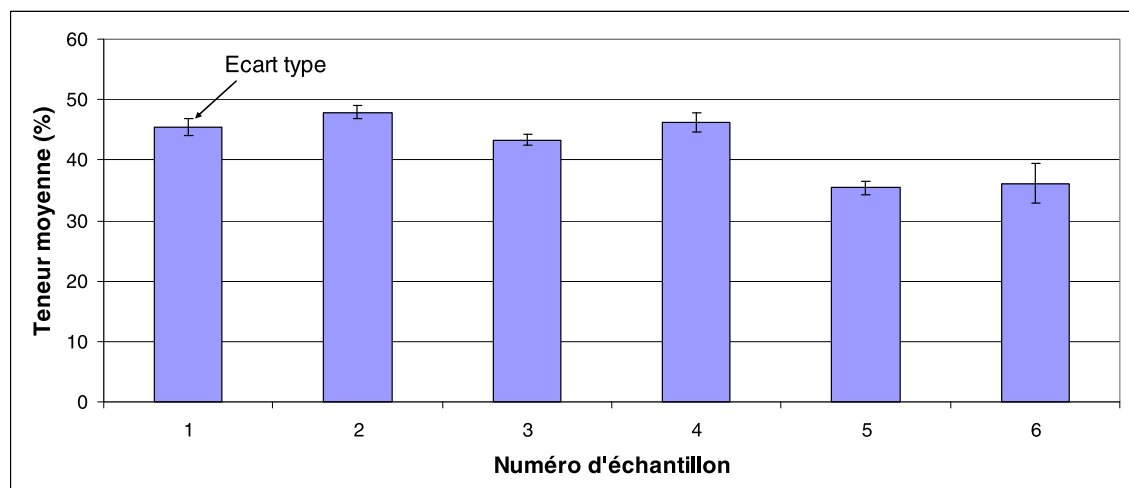
Annexe 7

Teneurs moyennes et dispersions sur les blocs de latérites

A/ Latérites rouges

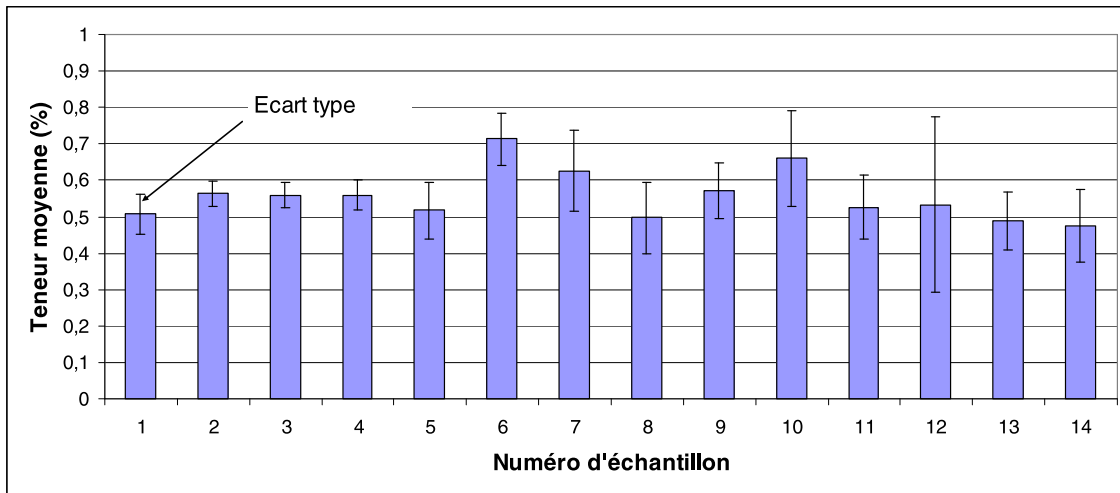


Nickel

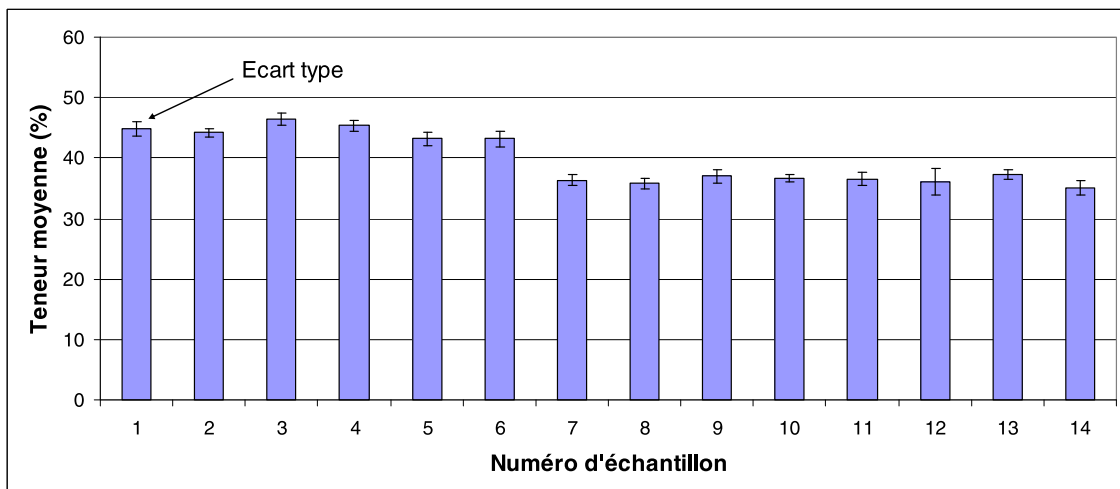


Fer

B/ Latérites jaunes

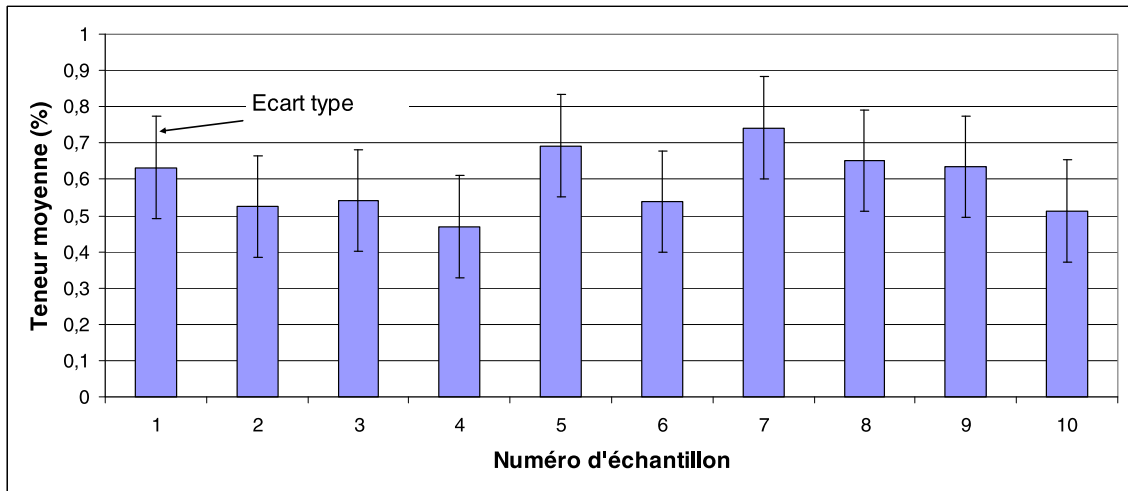


Nickel

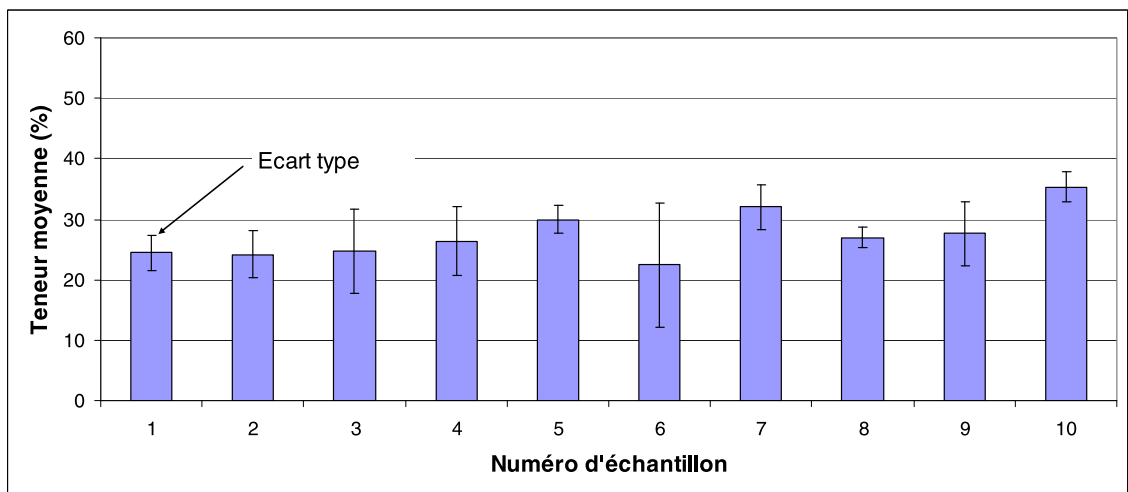


Fer

C/ Latérites de transition



Nickel



Fer

Annexe 8

Régressions linéaires simples et multiples avec Excel™

L'analyse de régression linéaire utilise la méthode des moindres carrés pour calculer le meilleur ajustement entre les données explicatives x et l'observation y . La régression peut être simple ou multiple selon le nombre de variables explicatives x_i que le modèle intègre :

Régression simple : $y = ax + b$

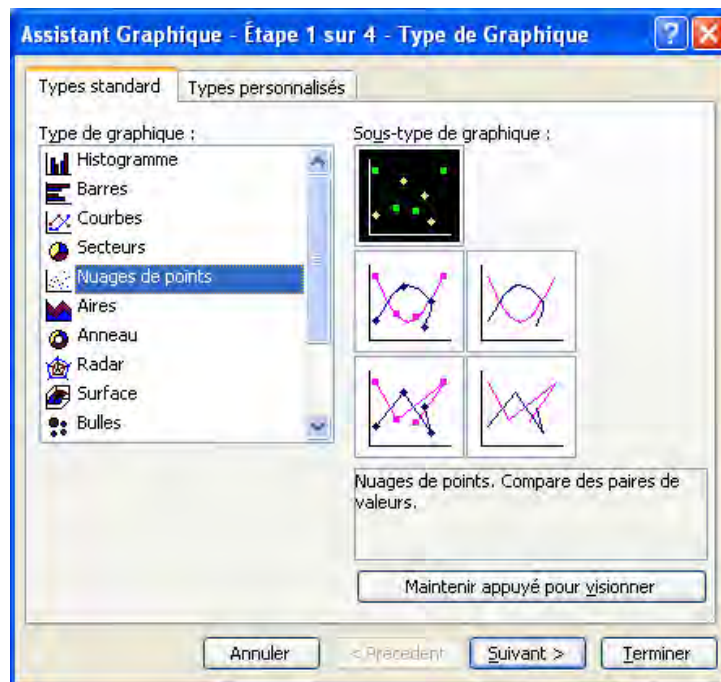
Régression multiple : $y = a_1x_1 + \dots + a_nx_n + b$

b est le point d'intersection à l'origine (réglage du zéro), il peut être nul ou non nul.

Le tableau Excel™ permet de tracer des droites de régression simples et multiples. Il fournit les paramètres de la droite (pente a et ordonnée à l'origine b) mais aussi plusieurs paramètres statistiques tels que le coefficient de détermination R^2 et la statistique F . Plusieurs solutions sont envisageables :

1. Solution graphique (régression simple uniquement)

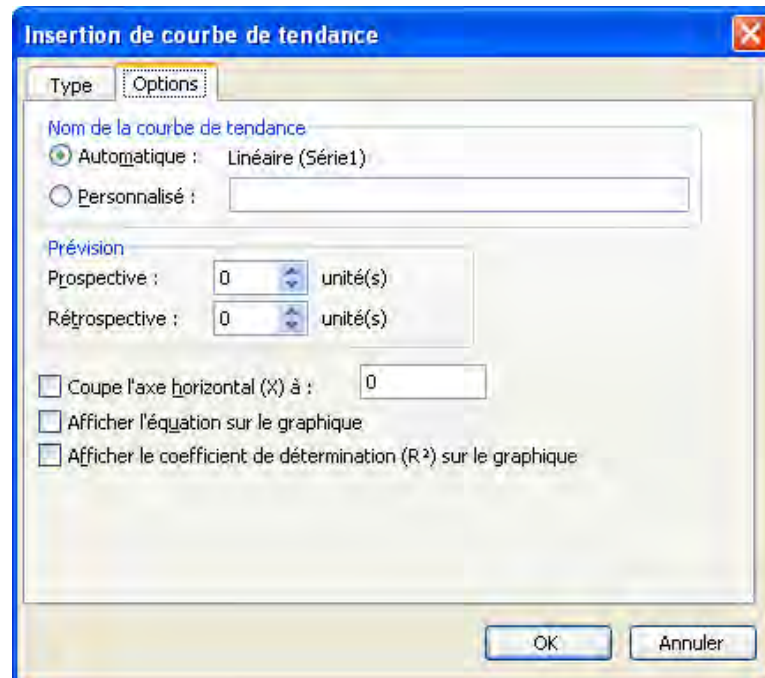
La première solution consiste à tracer le nuage de points $y = f(x)$. Après avoir sélectionné les 2 lignes ou colonnes de données (x et y), il convient de suivre la procédure : « Insertion » → « Graphique »



Après avoir sélectionné le nuage de point, un clic droit permet d'afficher un menu contextuel. Après avoir sélectionné la ligne « Ajouter une courbe de tendance... », la fenêtre suivante s'ouvre :



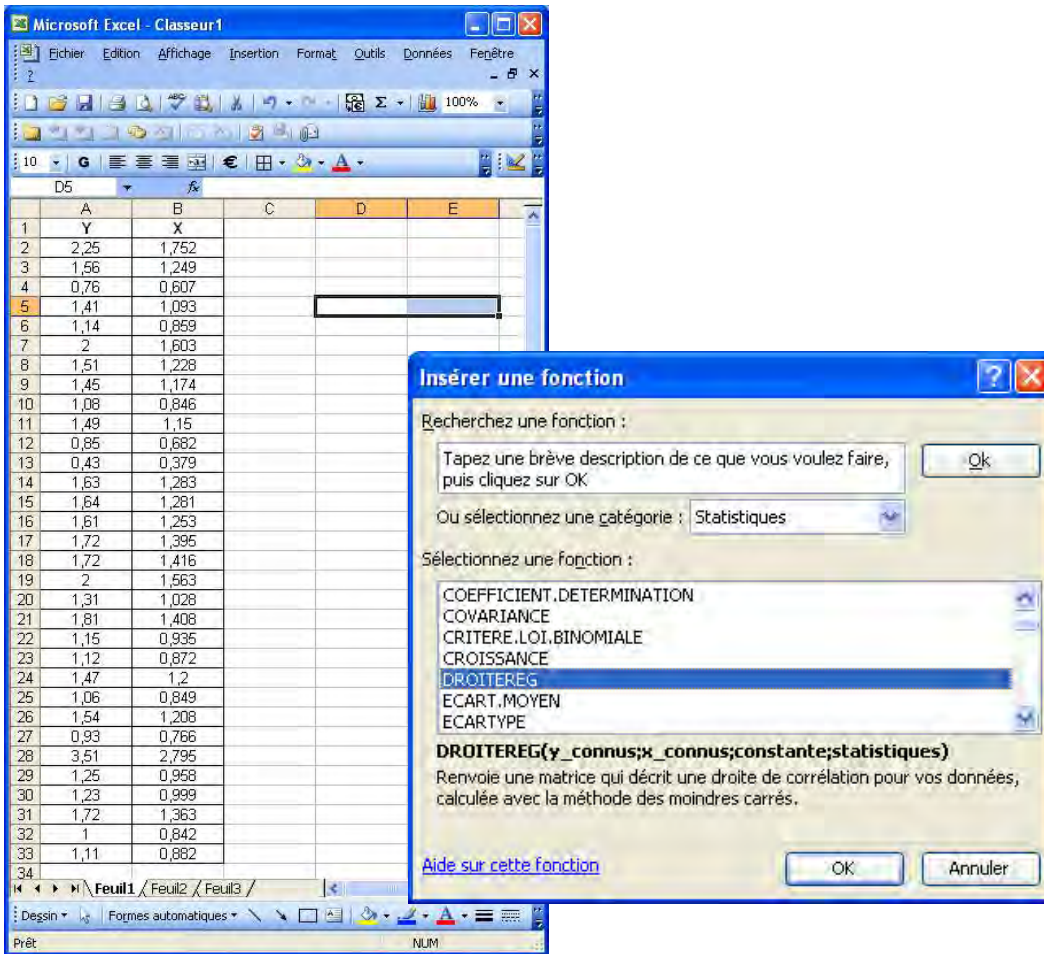
Par défaut, le type de régression linéaire est sélectionné. Un clic sur l'onglet Options ouvre une seconde fenêtre :



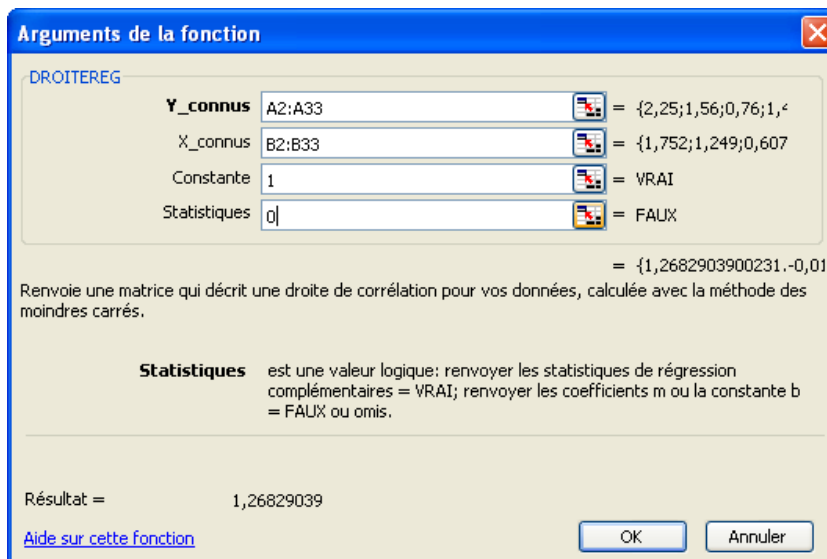
Les 3 cases à cocher situées dans la partie inférieure de la fenêtre permettent de contraindre ou non l'ordonnée à l'origine, d'afficher l'équation et le coefficient R^2 sur le graphique

2. Fonction droitereg

La solution graphique permet uniquement d'obtenir les paramètres de la droite de régression simple. Dans le cas où les observations y sont liées à plusieurs paramètres (régression multiple), il convient d'utiliser la fonction « droitereg » que l'on accède via la procédure : « Insertion » → « Fonction ». Au préalable, il faut sélectionner 2 (régression simple à 1 paramètre) ou $n+1$ (régression multiple à n paramètres) cases vides qui contiendront les paramètres de la droite.



Après avoir sélectionné la fonction DROITEREG, la fenêtre suivante s'affiche :



La ligne Y_connus correspond aux données observées (données de Référence) tandis que la ligne X_connus correspond aux données explicatives (FPXRF et humidité par exemple). La case Constante correspond à l'ordonnée à l'origine tandis que la case Statistiques permet d'afficher les statistiques de la régression. Pour que les statistiques soient effectivement affichées (1 ou vrai), il faut sélectionner au préalable non plus une ligne de 2 ou n+1 cases vides sur la feuille Excel™ mais une matrice de cases vides de dimensions [5 ; 2] ou [5 ; n+1].

Après avoir renseigné les différents champs, il ne faut pas cliquer sur la touche « OK » mais sur la combinaison de touches CTRL+MAJ+ENTREE sur le clavier.

Dans le cas le plus général, le tableau renvoyé par Excel™ dans la zone sélectionnée aura la forme suivante :

a_n	a_{n-1}	...	a_2	a_1	b
se_n	se_{n-1}	...	se_2	se_1	se_b
R^2	se_y	#NA	#NA	#NA	#NA
F	d_f	#NA	#NA	#NA	#NA
SS_{reg}	SS_{resid}	#NA	#NA	#NA	#NA

La première ligne correspond aux paramètres a_i et b de la droite de régression (l'ordre des paramètres est inversé). Les valeurs $se_{(n, b, y)}$ correspondent aux erreurs types des paramètres a_i , b et y (valeur estimée). R^2 est le coefficient de détermination. La valeur F (statistique F de Fisher) permet de déterminer si la relation observée entre les variables dépendantes et indépendantes est due au hasard. La valeur d_f correspond au nombre de degrés de liberté qui, par le biais d'une table, permet de déterminer le degré de confiance du modèle. ss_{reg} est la somme de régression des carrés et ss_{reg} la somme résiduelle des carrés.

3. Utilitaire d'analyse

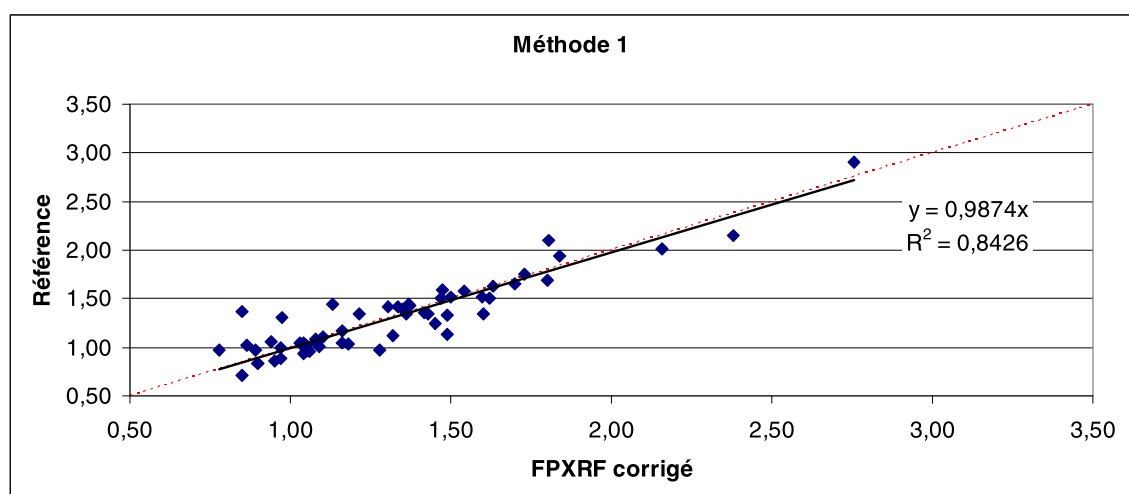
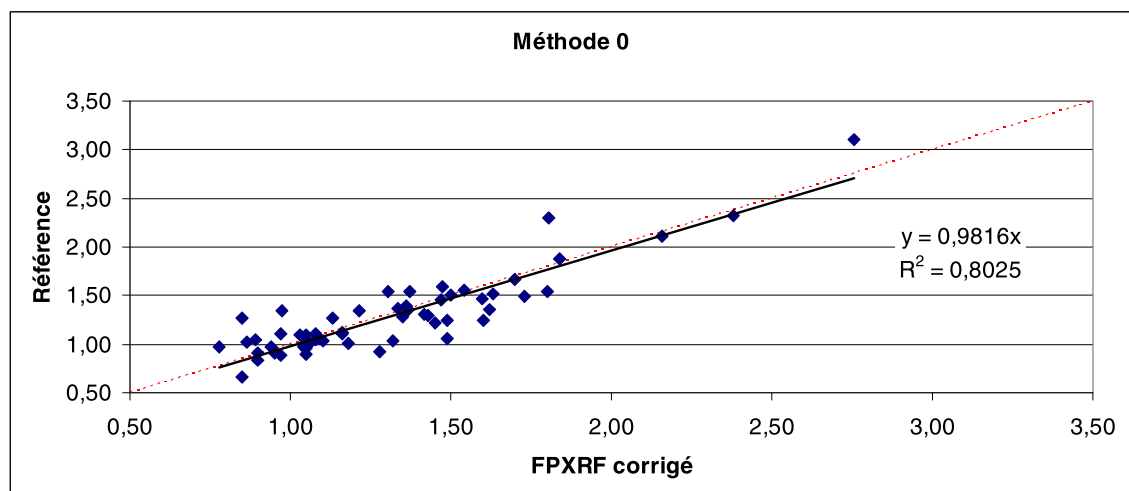
L'utilitaire d'analyse est un programme complémentaire (macro complémentaire : programme complémentaire qui ajoute des commandes personnalisées ou des fonctions personnalisées à Microsoft Office™) d'Excel™, disponible lors de l'installation de Microsoft Office ou Excel™. Pour l'utiliser dans Excel™, toutefois, il est d'abord nécessaire de le charger.

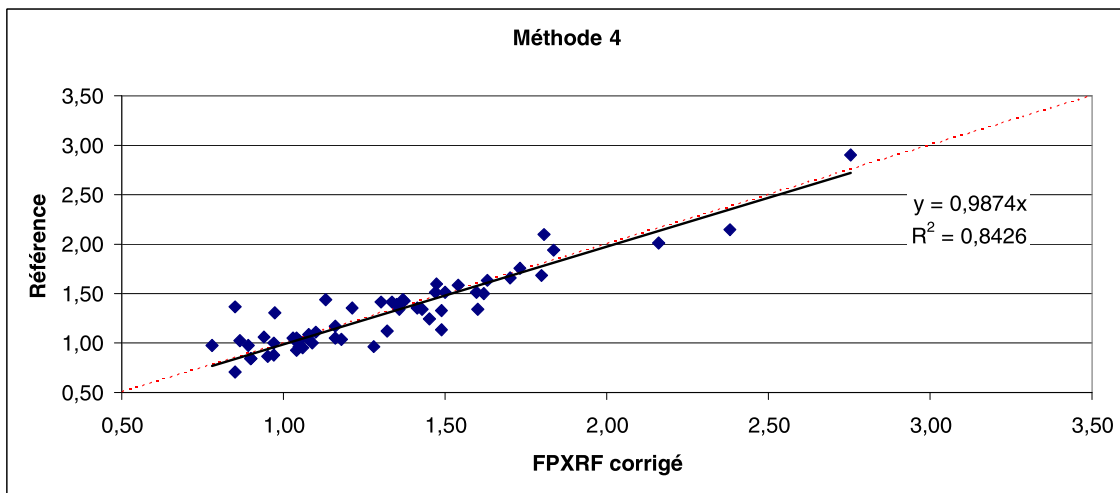
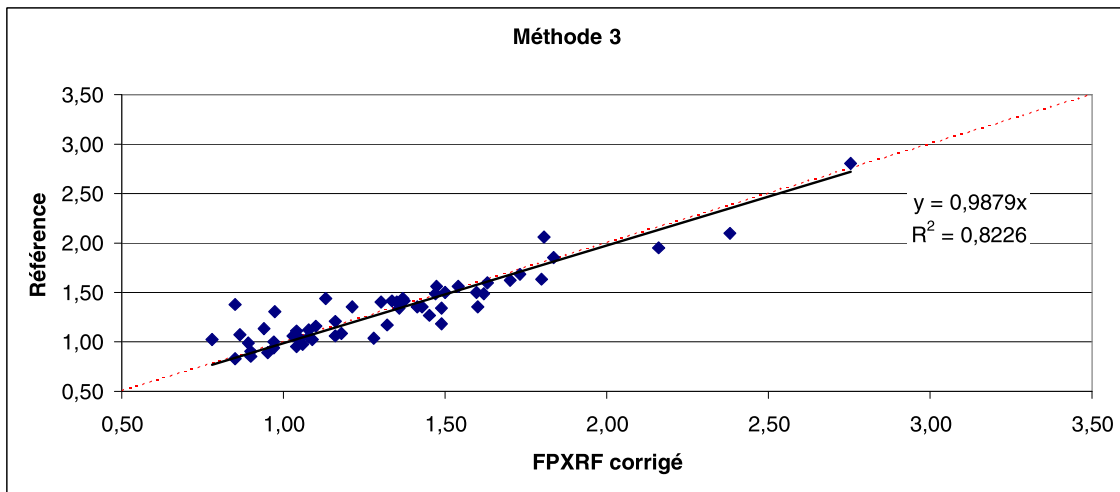
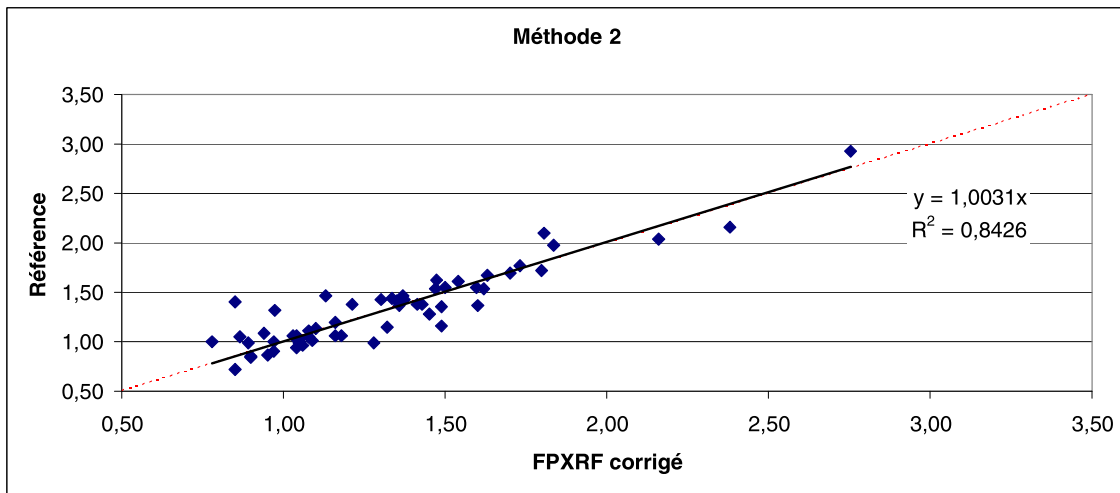
1. Dans le menu Outils, cliquez sur Macros complémentaires.

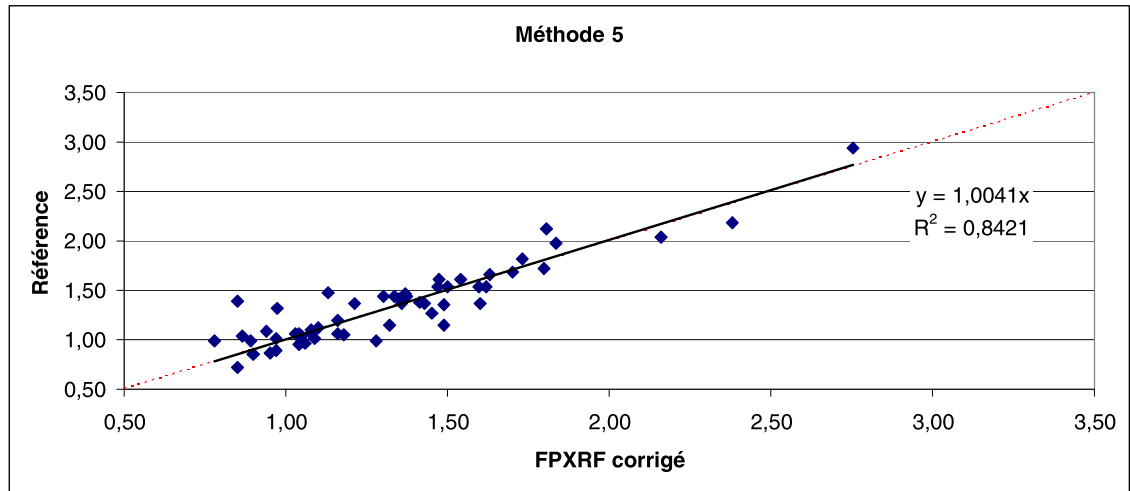
2. Dans la zone Macros complémentaires disponibles, activez la case à cocher en regard de Utilitaire d'analyse, puis cliquez sur OK.
3. Dans la barre de menus, cliquez sur Outils. Lorsque vous chargez l'utilitaire d'analyse, la commande Utilitaire d'analyse est ajoutée au menu Outils.

Annexe 9

Résultats graphiques des différentes méthodes testées sur le nickel

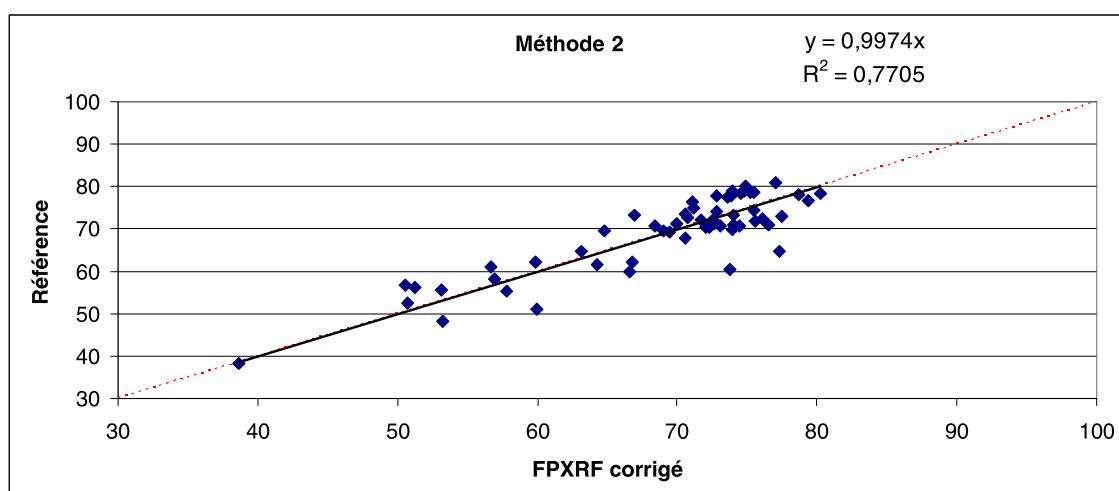
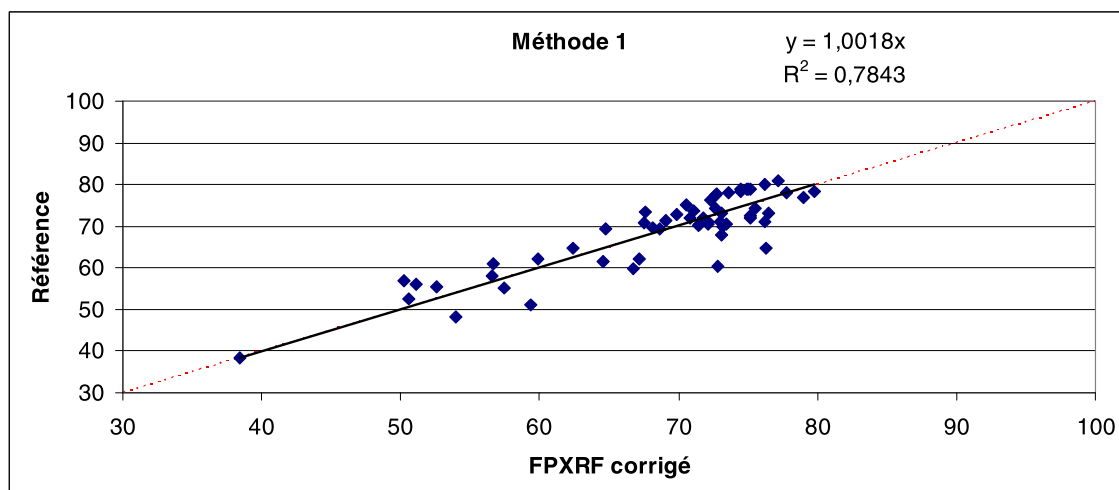
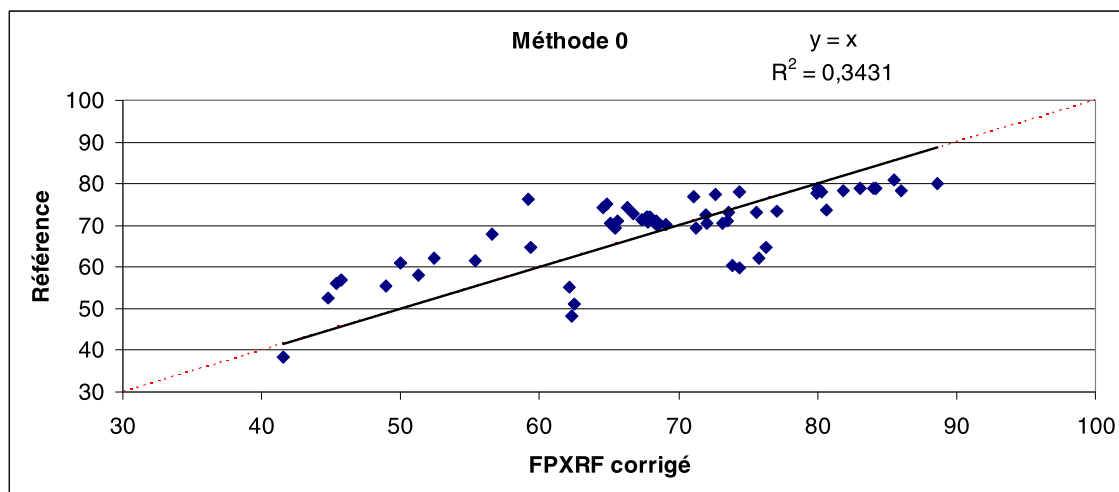


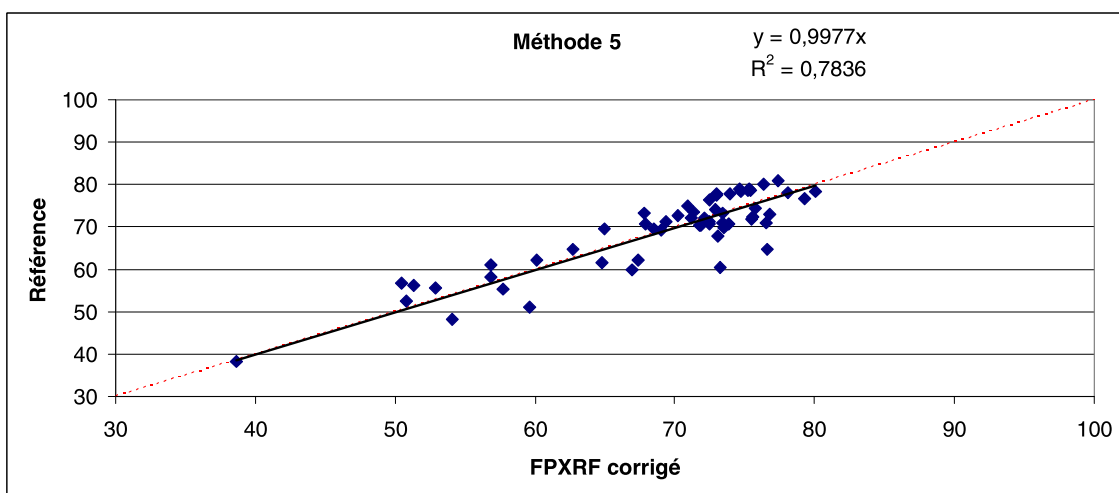
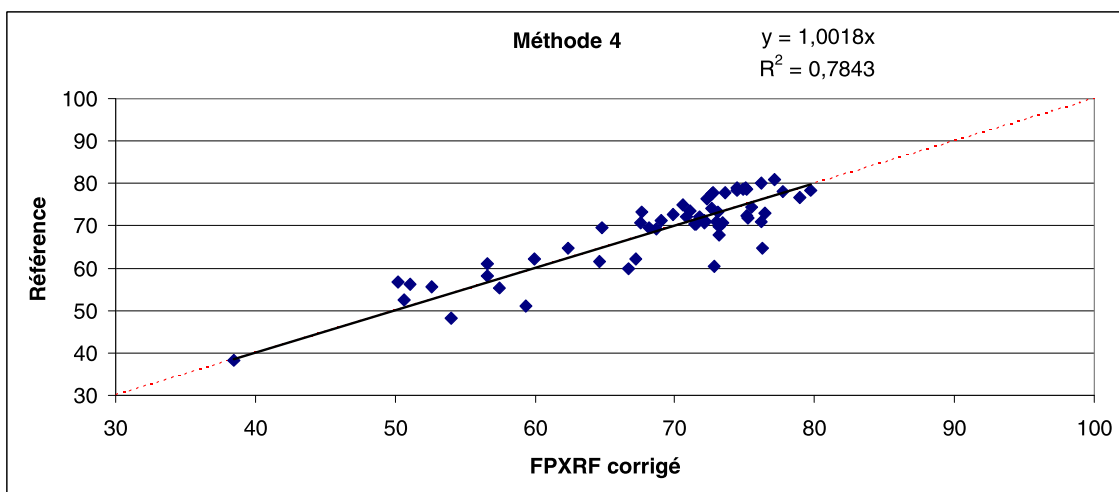
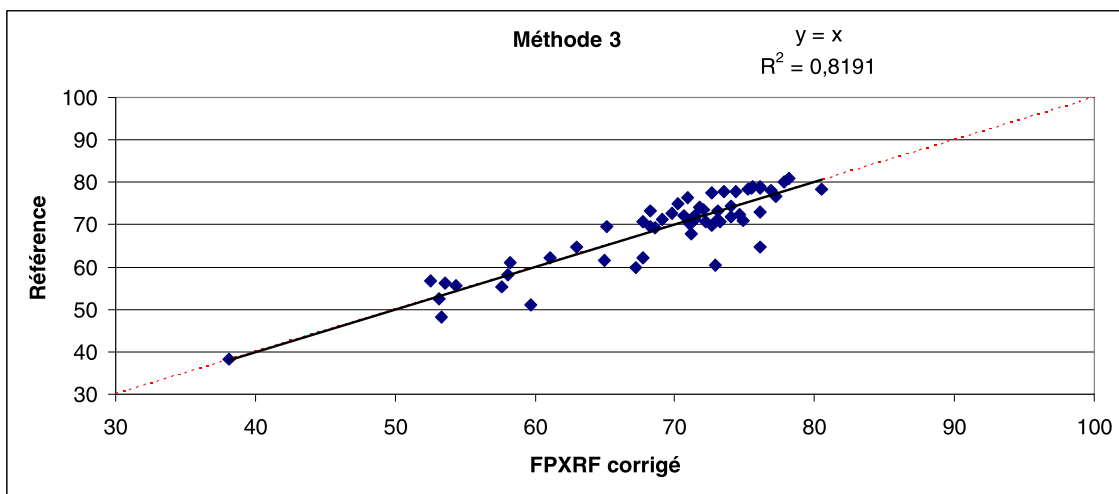




Annexe 10

Résultats graphiques des différentes méthodes testées sur le fer







**Centre scientifique et technique
Service EPI/ECO**

3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34

