

Ministère de l'Industrie,
des Postes et Télécommunications
et du Commerce extérieur

Mémento roches et minéraux industriels calcaires blancs pour charges

J.F. Pasquet

janvier 1996
R 38742



Étude réalisée dans le cadre des
actions de Service public du BRGM
95 - G - 185

BRGM
SERVICE MINIER NATIONAL
Département Procédés et Analyse
BP 6009 - 45060 ORLEANS CEDEX 2 - France - Tél. : (33) 38 64 34 34

Mots clés : Marché français, Production mondiale, Calcaire blanc.

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

Pasquet J.F. (1996) - Mémento roches et minéraux industriels - Calcaires blancs pour charges.
Rap. BRGM R 38742, 53 p., 8 fig., 5 tabl.

© BRGM 1996 : ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.



N/Réf. : Rapport.....337.42.....

Orléans, le 6 mars 1996

Madame, Monsieur,

Ce rapport a fait l'objet de nos soins attentifs.

Soucieux d'améliorer sans cesse la qualité de nos prestations, nous serions heureux de bénéficier de votre point de vue sur son degré de réponse à vos attentes.

Nous vous proposons d'exprimer celui-ci au moyen de la grille ci-jointe, destinée à la Délégation à la qualité du BRGM.

Nous vous en remercions d'avance et vous prions d'agréer, Madame, Monsieur, l'expression de nos salutations distinguées.

BRGM

QAL126(recto)

Siège :
Tour Mirabeau - 39-43, quai André-Citroën - 75739 Paris cedex 15, France
Tel. : (33) 1 40 58 89 00 - Telex : BRGM 780258 F - Télécopieur : (33) 1 40 58 89 33
R.C 58 B 5614 Paris - SIRET : 58205614900419

Centre scientifique et technique :

3, avenue Claude Guillemin, Orléans - La Source (Loiret)
B.P. 6009 - 45060 Orléans cedex 2, France
Tel. : (33) 38 64 34 34 - Telex : BRGM 780258 F - Télécopieur : (33) 38 64 35 18

Rapport n°	Unité :
Titre :	
Donneur d'ordre :	
Co-financeur(s) :	

BRGM
Délégation à la qualité
BP 6009

45060 ORLEANS Cedex 2

	4	3	2	1
Réponse à vos attentes				
Présentation générale du rapport				
Mise en évidence des informations essentielles				
Démarche conduisant aux conclusions				
Présentation des résultats chiffrés (mesures, essais, analyses...)				
Autres critères				
-				
-				

LEGENDE :
4 - Excellent
3 - Bon
2 - Moyen
1 - Insuffisant

COMMENTAIRES :

LECTEUR :	FONCTION :
ORGANISME :	
DEGRE D'IMPLICATION PAR RAPPORT AU SUJET TRAITE :	
Fort ☐ - Moyen ☐ - Faible ☐	
Date :	Signature

RESUME

Les carbonates de calcium utilisés comme charge sont généralement obtenus par le broyage de roches naturelles (par ordre de blancheur croissante : craies, calcaires et marbres). Du carbonate de calcium très pur peut être également obtenu par des procédés synthétiques. Il est connu sous le nom de Carbonate de Calcium Précipité (CCP).

Au plan européen, la France est un des principaux producteurs de charges carbonatées : 2,2 à 2,5 Mt par an. Ce marché est dominé par un petit nombre de producteurs (Sociétés OMYA, Provençale SA, AGS-BMP, COFAMI, Solvay, SMI et SCORA) qui approvisionnent une grande variété de consommateurs, dans des domaines divers dont les principaux sont le papier, la peinture, le plastique et le caoutchouc.

En 1994, les importations françaises de craie broyée se sont élevées à 61 000 t (pour une valeur de 11 MF) et les exportations à 642 000 t (pour une valeur de 259 MF).

Par comparaison avec les autres minéraux utilisés dans l'industrie, les gisements de carbonates utilisables comme charges blanches sont mieux répartis. Le prix des charges carbonatées est donc généralement attractif (250 à 550 F/t pour les variétés les plus utilisées). Cependant, les caractéristiques techniques des différentes charges minérales ne sont pas exactement semblables, ce qui limite les possibilités de substitution.

Cette étude a été réalisée dans le cadre des actions de Service Public du BRGM financées par le ministère de l'Industrie et des Postes et Télécommunications.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	7
1. ECONOMIE ET MARCHÉ	9
1.1. Marché français	9
1.1.1. Répartition du marché par entreprises	9
1.1.2. Importations	14
1.1.3. Exportations	15
1.1.4. Consommation apparente	15
1.1.5. Niveau des prix	16
1.2. Production mondiale	16
1.2.1. Principales sociétés productrices	16
1.2.2. Evolution de la production mondiale	21
2. GEOLOGIE	25
2.1. Minéralogie	25
2.1.1. Structure cristalline et morphologie	25
2.1.2. Nature des impuretés des principaux gisements de calcaires	25
2.2. Gîtologie	26
2.2.1. Origine et pétrographie des calcaires et des craies	26
2.2.2. Origine et pétrographie des marbres	26
2.2.3. Gisements français	27
2.2.4. Autres pays	28
3. PROPRIETES ET UTILISATIONS	33
3.1. Relations entre caractéristiques physiques, granulométrie et propriétés	33
3.2. Utilisation des carbonates pour charges	34
3.2.1. Utilisations dans les papiers	34
3.2.2. Utilisation dans les plastiques et caoutchoucs	35
3.2.3. Utilisation dans les peintures	36
3.2.4. Utilisation dans les mastics, les enduits et les adhésifs	36
3.2.5. Utilisation dans la pharmacie et les cosmétiques	37

4. CRITERES D'EXPLOITABILITE ET SPECIFICATIONS INDUSTRIELLES	39
4.1. Principaux critères d'exploitabilité.....	39
4.1.1. Critères liés au gisement.....	39
4.1.2. Critères liés à la matière brute	40
4.1.3. Analyses et tests.....	41
4.2. Spécifications industrielles	42
4.2.1. Utilisation pour la fabrication du papier.....	42
4.2.2. Utilisation pour la fabrication des plastiques et caoutchoucs.....	43
4.2.3. Utilisation pour la fabrication des peintures	44
4.2.4. Utilisation pour l'industrie pharmaceutique.....	44
5. MODES DE TRAITEMENT	45
5.1. Fabrication de carbonate de calcium broyé.....	45
5.2. Fabrication de carbonate de calcium broyé et traité	45
5.3. Fabrication de carbonate de calcium précipité.....	48
6. PRODUITS DE SUBSTITUTION.....	49
6.1. Utilisation en papeterie	49
6.2. Utilisation pour le plastique	49
6.3. Utilisation pour les peintures	49
BIBLIOGRAPHIE	51
LISTE DES FIGURES.....	53
LISTE DES TABLEAUX.....	53

INTRODUCTION

Depuis plus de 5000 ans, les hommes ajoutent des charges minérales de natures diverses (argiles, talc, calcaire, etc.) à leurs produits manufacturés afin d'améliorer certaines de leurs caractéristiques. Actuellement, les secteurs d'utilisation dans l'industrie sont variés : papeterie, peintures, plastiques, caoutchoucs, agro-alimentaire, pharmacie, etc.

Les opérations qui permettent de préparer les charges industrielles consistent essentiellement en des traitements granulométriques (concassage, broyage et classification), mais peuvent également comporter des purifications (lavage, séparations minérales) et des traitements de surface pour améliorer les liaisons entre les particules et leur milieu.

L'incorporation des charges permet de modifier une ou plusieurs des caractéristiques du produit fini comme ses propriétés physiques, sa résistance thermique et sa conductivité, sa densité, sa couleur et son opacité, ou de résoudre certains problèmes de fabrication. Ceci a également un impact sur son prix. Il n'est cependant pas rare que l'amélioration d'une de ces propriétés entraîne la dégradation d'une autre. C'est pourquoi il est fréquemment nécessaire de combiner plusieurs charges afin d'optimiser les qualités d'un produit. Les charges carbonatées sont fréquemment choisies en raison de leurs qualités physico-chimiques (blancheur, relative inertie chimique, dureté moyenne), mais aussi pour leur prix et leur disponibilité (gisements géographiquement bien répartis) : dans le domaine des charges minérales, la consommation de carbonate de calcium (et, dans une moindre mesure, de magnésium) pulvérisés est en constante augmentation.

En fonction des utilisations et des disponibilités, ces charges sont fabriquées à partir de plusieurs matières premières : les craies, calcaires et marbres (carbonates de calcium) et les dolomies (carbonates de calcium et magnésium). Parallèlement à cette fabrication par broyage de carbonates naturels, des charges carbonatées sont également élaborées par précipitation chimique. Les charges carbonatées regroupent donc des produits de nature et de granulométrie très variées.

1. ECONOMIE ET MARCHÉ

1.1. MARCHÉ FRANÇAIS

Au plan européen, la France est un des principaux producteurs de charges carbonatées : 2,2 à 2,5 Mt par an. Ce marché est dominé par un petit nombre de producteurs qui approvisionnent une grande variété de consommateurs.

Groupe Société	Usine	Département	Production annuelle	Qualité (blancheur)
OMYA	Omey	51	600 kt	88 à 90 %
	Orgon	13	600 kt	90 à 92 %
	Tautavel - Salses	66	400 kt	90 à 94 %
	Houlle	62	50 kt	Craie
Provençale SA	Tautavel - Cases-de-Pènes	66	400 kt	90 à 94 %
AGS - BMP	BMP Précy/Oise	60	200 kt	86 à 88 %
	CMP Sainte-Croix-de-Mareuil	24	60 kt	?
	PCM Saint-Martin-Lys	11	100 kt	Dolomie
COFAMI (ECC - BMP)	Précy/Oise	60	25 kt	86 %
SOLVAY	Salin-de-Giraud	13	45 à 50 kt	PCC
SMI	Saillat-sur-Vienne	87	?	PCC
SCORA	Réty	62	10 kt	PCC

Tabl. 1 - Producteurs français de carbonates pour charges.

1.1.1. Répartition du marché par entreprises

La carte de la figure 1 localise les usines produisant du carbonate de calcium blanc pour charge en France.

a) OMYA

Le plus grand producteur français (60 à 70 % en volume) est la société **OMYA SA**, filiale du groupe suisse Plüss-Staufer.

Omya exploite 3 carrières et produit une variété de charges carbonatées de haute qualité. Ces trois centres de production sont **Omey** dans la Marne, **Orgon** dans les Bouches-du-Rhône et **Salses** dans les Pyrénées Orientales (carrières à Tautavel-Vingrau).

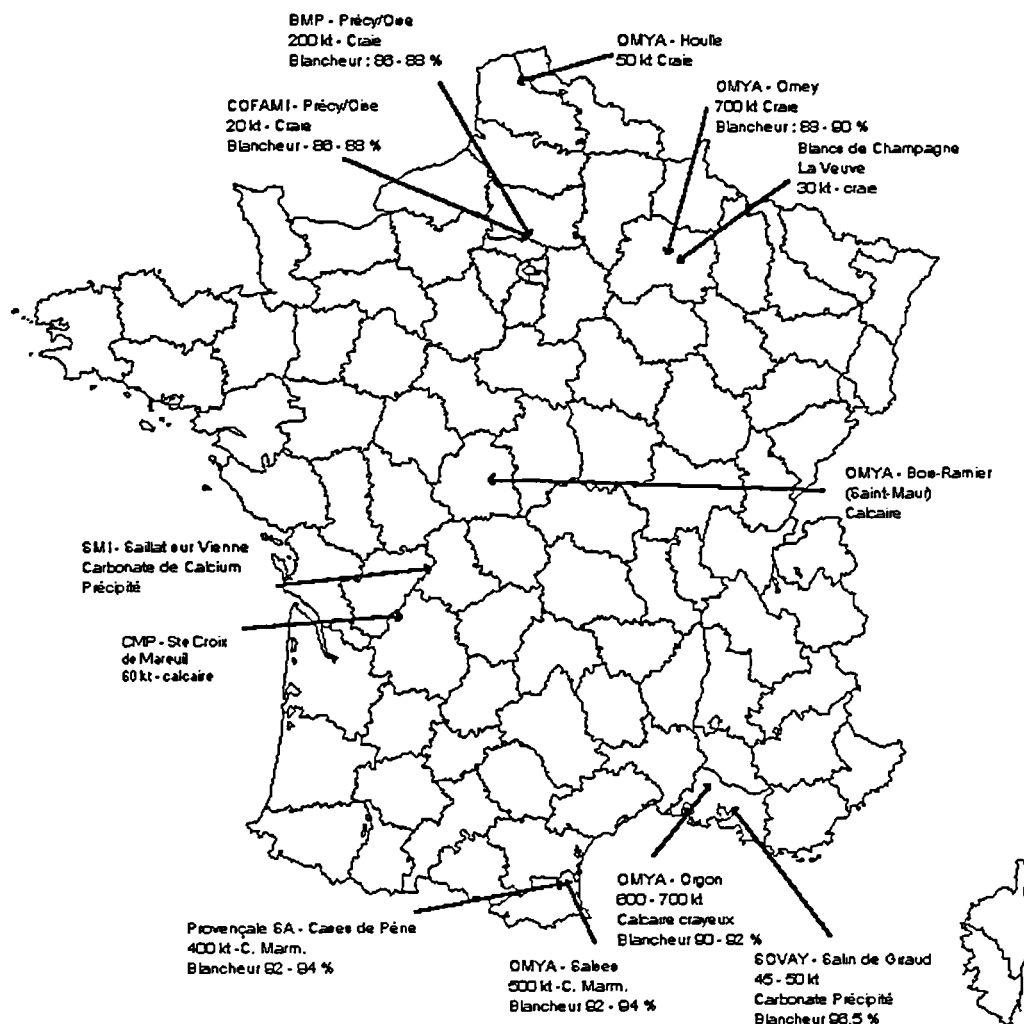


Fig. 1 - Localisation et production des usines de carbonate de calcium en France.

- **Carrières à Omev (51)**

Craie du Sénonien à 95 % CaCO_3 , très tendre. Blancheur 88 à 90 %.

Bancs subhorizontaux de 1 m, exploités en 4 ou 5 gradins sur 15 m d'épaisseur.

Épaisseur des terrains de couverture faible (2 à 3 m).

Production totale : 600 kt - Utilisation : charges, agriculture.

- **Carrière à Orgon (13)**

Calcaire récifal bioclastique du Barrémien et de l'Aptien (Crétacé inférieur faciès "urgonien"), très pur (99,7 % de CaCO_3), devenu crayeux par diagenèse. Blancheur : 90 à 92 %.

Bancs épais exploités en gradins, abattage à l'explosif.

Épaisseur des terrains de couverture réduite.

Production annuelle : 600 kt - Utilisation : charges (95 %).

- **Carrière à Tautavel - usine à Salses (66)**

Calcaire marmoréen blanc à enclaves grises, très pur (calcaire jurassique de la nappe des Corbières orientales, ayant subi un début de métamorphisme, voir coupe, figure 2).

Blancheur : 90 à 94 %.

Bancs épais exploités en gradins, abattage à l'explosif.

Épaisseur des terrains de couverture augmentant rapidement en raison du pendage des couches.

Production annuelle : carrière : 800 kt, usine 400 kt - Utilisation : charges.

- **Usine à Houle - (62)**

Une usine de taille plus modeste que les précédentes produit 50 kt/an de craie broyée à Houle (Pas-de-Calais).

OMYA possède également la société MEAC, spécialisée dans la production de calcaire pour l'alimentation animale, l'agriculture et l'environnement, mais qui fabrique aussi quelques charges (construction et décoration). Pour mémoire (dans la mesure où ce ne sont pas des charges blanches), les principales caractéristiques de l'une des carrières sont les suivantes :

- **Carrière MEAC à Villeau (28)**

Calcaire microcristallin (cristaux de 10 à 20 μm) pulvérulent, de couleur brun-jaune, d'âge éocène (Tertiaire inférieur), formé par précipitation chimique en milieu lacustre. Très pur (97 % CaCO_3), il peut toutefois contenir localement des amas argileux et des meulière.

Masse homogène de 4 à 10 m d'épaisseur exploitée à la pelle hydraulique.

Couverture de 1 à 3 m (limon de Beauce).

Production annuelle : 250 kt dont 80 kt stériles remis en carrière. Utilisation : agriculture, charges.

Les charges produites par OMYA sont consommées dans de nombreux domaines : papier, peinture, plastiques, caoutchouc, adhésif, etc.

b) Provençale SA

Provençale SA, dont le siège est situé à Brignoles (Var), produit des charges carbonatées utilisées dans de nombreux domaines (peinture, plastiques), sauf par l'industrie papetière.

La principale exploitation se trouve à Tautavel et l'usine de traitement à Cases-de-Pène (66), à environ 7 km de la carrière.

• Carrière à Tautavel (66)

Calcaire marmoréen blanc à enclaves grises, très pur (calcaire jurassique de la nappe des Corbières orientales, ayant subi un début de métamorphisme, cf. figure 2, coupe géologique).
Blancheur : 90-94 % (comparable à la production de OMYA à Salses).

Bancs épais exploités en gradins, abattage à l'explosif.

Epaisseur des terrains de couverture augmentant rapidement en raison du pendage des couches.

production annuelle (usine) : 400 kt - Utilisation : charges (peintures, plastiques, divers).

Environ 40 % de la production est exportée.

c) Groupe AGS-BMP

Ce groupe possède plusieurs exploitations de charges carbonatées en France. **Blancs Minéraux de Paris (BMP)** exploite une carrière à Précy-sur-Oise (60, usine à Boran). **Charges Minérales du Périgord (CMP)** fabrique des calcaires broyés par voie humide à Sainte-Croix-de-Mareuil (24), au rythme de 60 kt par an. La société **Pyrénéenne de Charges Minérales (PCM)** broie à Saint-Martin-Lys (11) environ 100 kt par an de dolomie utilisées principalement comme charges dans les peintures.

Une fraction importante des productions de BMP et de CMP est utilisée dans l'industrie papetière. Une autre partie fait l'objet de traitements de surface particuliers (acide stéarique, etc.) pour la fabrication de charges pour peintures et plastiques.

• Carrière BMP à Précy-sur-Oise (60)

Craie tendre du Campanien.

Blancheur : 86-88 %.

Production totale annuelle (usine à Boran) : 200 kt - Utilisation : charges.

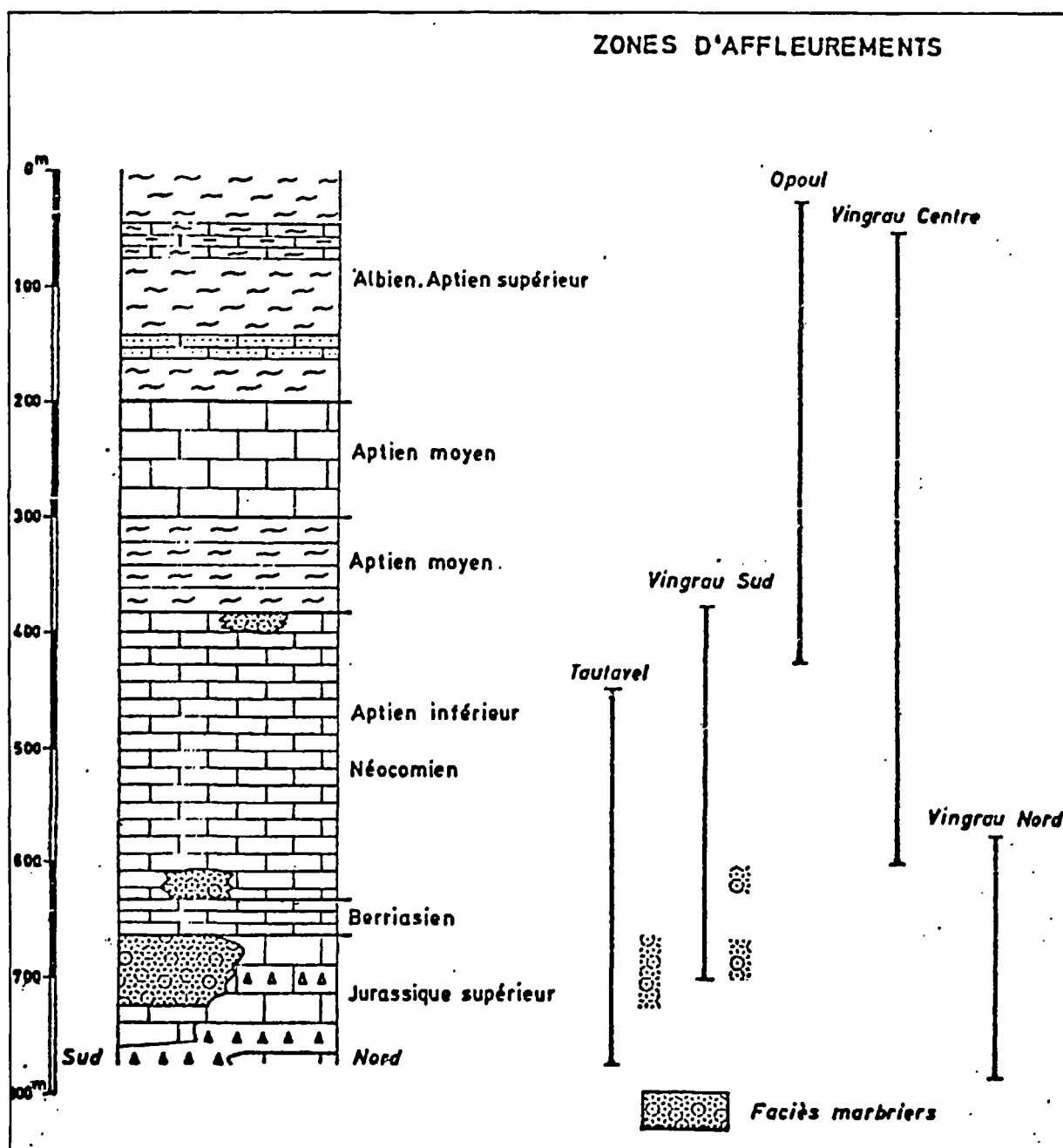


Fig. 2 - Coupe stratigraphique de la nappe des Corbières orientales (Pyrénées-Orientales).

d) COFAMI

COFAMI est une filiale de ECC (English China Clays, 80%) et de BMP (20%). La craie brute est livrée par la carrière BMP de Précy/Oise (60). L'installation de traitement est située à proximité de cette carrière. La création de COFAMI résulte de la volonté de ECC (leader européen du kaolin) de développer ses activités dans le domaine des calcaires industriels, concurrents des kaolins dans les plastiques, papiers et peintures.

L'installation de Précy/Oise commercialise 25 kt de produit par an, dont 60% de pulpe ("slurry") d'une blancheur de 86% essentiellement destinée à la papeterie de St-Etienne-du-Rouvray (Groupe Chapelle Darblay).

e) Solvay & Cie

La société Solvay a une position de leader sur le marché européen du carbonate de calcium précipité (40 %). L'unité de production de Salin-de-Giraud (Bouches-du-Rhône) fabrique 45 à 50 kt par an de PCC essentiellement destiné à la papeterie. Une autre partie de la production est conditionnée (traitement de surface aux stéarates) pour l'industrie du plastique. Un quart de la production est exporté.

f) SMI

Specialty Minerals Inc. (SMI) est une filiale du groupe US Minerals Technologie Inc. Son unité de production de Saillat-sur-Vienne fabrique du PCC destiné à la papeterie appartenant au groupe Aussedat-Rey située au même endroit.

g) SCORA

Scora, qui fait partie du groupe belge Lhoist, produit dans son usine de Réty (Pas-de-Calais) environ 10 kt/an de PCC destiné à la fabrication de papier à cigarette.

1.1.2. Importations

Il n'y a pas de rubrique spécifique aux charges carbonatées individualisée dans les statistiques douanières françaises. Celles-ci ne comptabilisent en effet que la "craie broyée" ; on peut cependant penser qu'au moins une partie des calcaires blancs pour charges entre dans cette rubrique.

Le tableau 2 présente les principales données 1994 concernant la craie broyée. Le total des importations atteint 61 kt, dont la plus grande partie vient d'Allemagne (23 kt) ; en valeur, ces importations se montent à 11,2 MF, dont 2,5 MF pour la Belgique (498 F/t) et 2,2 MF pour le Royaume-Uni (3 200 F/t !).

Provenance ou destination	Importations		Exportations	
	Quantité (t)	Valeur (FF)	Quantité (t)	Valeur (FF)
Belgique	5 716	2 848 000	135 016	44 721 000
Pays-Bas	15	116 000	42 801	16 273 000
Allemagne	23 564	4 385 000	254 680	101 933 000
Italie	3 990	464 000	9 671	5 701 000
Royaume-Uni	693	2 204 000	12 467	9 130 000
Espagne	1 600	908 000	26 265	8 915 000
Suisse	2 593	60 000	58 705	19 879 000
Maroc	-	-	17 338	10 566 000
Algérie	-	-	24 430	9 559 000
Autres Pays	22 890	4 743 000	60 722	32 228 000
TOTAL	61 046	11 225 000	642 079	258 905 000

Tabl. 2 - Principales importations et exportations de craie broyée en 1994 (Extraits des Statistiques du Commerce Extérieur de la France).

1.1.3. Exportations

Les exportations de craie broyée se sont élevées en 1994 à 642 kt (pour une valeur de 259 MF, soit environ 400 F/t), essentiellement à destination de l'Allemagne (255 kt) et de la Belgique (135 kt). Ces données sont présentées dans le tableau 2. Selon les statistiques d'Eurostat, les exportations à l'extérieur de l'Union Européenne ont atteint 266 kt en 1993, en diminution par rapport aux 356 kt de 1990.

1.1.4. Consommation apparente

En tenant compte de la production, des importations et des exportations, la consommation apparente de calcaires blancs pour charges s'élèverait donc à environ 2,5 Mt par an. Cependant, ces chiffres regroupent des produits de qualité et de prix fort différents. Différentes études ont permis de mieux cerner les consommations pour certaines utilisations (tabl. 3).

Secteur d'activité	Consommation estimée en 1989 (tonnes)
Charge papier	77 000
Couchage papier	220 500
Peintures	63 000
Plastiques	70 000
Caoutchouc	17 200
TOTAL	447 700

Tabl. 3 - Estimation de la consommation 1989 de charges calcaires par secteurs d'activité (étude BRGM).

Certaines utilisations de charges ne sont donc probablement pas prises en compte dans cette étude (en particulier les consommations de produits de granulométrie grossière à moyenne, comprise entre 45 μm et 15 μm pour mastics, envers de moquettes, enduits, scellements, etc.).

1.1.5. Niveau des prix

Les prix de vente sont rarement communiqués par les producteurs en raison de la concurrence. Une étude réalisée en 1992 par le BRGM auprès de consommateurs (papetiers, compounders, etc.) a permis de constater les prix d'achats suivants :

Secteurs d'activité	Prix estimés en 1992, rendu usine (FF/t)
Charge papier (2 μm , blancheur 86)	300 - 400
Couchage papier (μm , blancheur 90 - 94)	500 - 550
Peintures, Plastiques Caoutchoucs, bas de gamme (15 μm , non traité, blancheur moyenne)	250
Peintures, Plastiques Caoutchoucs, haut de gamme (0,7 μm , traité aux stéarates, blancheur 96)	1 000 à 1 400
Carbonate de Calcium Précipité	1 500 - 2 000

Tabl. 4 - Prix d'achats estimés de certains carbonates de calcium broyés.

D'une manière générale, les prix sont fonction de la blancheur et de la finesse des produits. La craie est plus facile à broyer que les calcaires massifs et elle est généralement moins blanche : elle est donc vendue à des prix relativement modestes. En raison de la crise qui a frappé de nombreuses activités pendant plusieurs années, comme la production de papier, la compétition entre les producteurs de charges s'est intensifiée, en particulier au niveau des prix de vente.

1.2. PRODUCTION MONDIALE

1.2.1. Principales sociétés productrices

a) Etats-Unis

La production de charges carbonatées aux Etats-Unis est estimée entre 4,5 et 6 millions de tonnes par an. Les principaux producteurs sont regroupés au sein de la Pulverized Limestone Association (PLA). On compte au moins 24 sociétés produisant des carbonates de calcium broyés dans des granulométries comprises entre 0,55 μm et 45 μm . Parmi celles-ci, les principales sont les suivantes :

- **Columbia River Carbonates** (association entre Joerg Bleeck et Omya Inc.) fabrique des produits de grande blancheur à Woodland dans l'Etat de Washington (100 kt/an au moins) ;

- **ECCI Calcium Products Inc.** : plus de 1 Mt par an de carbonates de première qualité à Sylacauga (Alabama) et Kimberley (Wisconsin) ;
- **Franklin International Minerals** : production de 300 kt/an de produits de qualité moyenne, à destination de la partie est des Etats Unis ;
- **Genstar Carbonates Inc.** (filiale de Redland PLC, R.U.) : production de 250 kt/an de carbonates de bonne blancheur à Cockeysville (Maryland) ;
- **Georgia Marble Co.** : production supérieure à 1 Mt par an de carbonate de très bonne blancheur ;
- **J.M. Huber Corp.** : production disséminée de 100 kt/an de carbonate de bonne blancheur ; cette société importe également de la craie des Caraïbes ;
- **Omya Inc.** (filiale de Plüss-Staufer AG) : plusieurs unités situées dans le Vermont produisent plus de 100 kt par an de carbonates de qualité supérieure ;
- **Plüss Staufer (California) Inc.** : production plus de 100 kt/an de carbonates de qualité supérieure, à Lucerne Valley en Californie ;
- **Specialty Minerals Inc.** (anciennement Pfizer Inc.) : production totale de 7 Mt par an de carbonates de qualité supérieure, dont une grande partie à Lucerne Valley en Californie ;
- **Steep Rock Resources Inc.** (filiale de Plüss-Staufer AG) : production plus de 100 kt/an de carbonates de qualité supérieure à Tatlock et à Perth dans l'Ontario (Canada).

L'industrie des plastiques et des caoutchoucs consomme la plus grande partie des charges carbonatées blanches (plus de 663 kt en 1986, auxquelles il faut ajouter 550 kt pour les moquettes et 450 kt pour les carreaux de sol). Le marché des peintures est estimé à 260 kt pour les carbonates, et celui du papier à 350 - 400 kt en 1986. Les adhésifs et les revêtements de murs consommeraient respectivement 1,2 Mt/an et 0,75 Mt/an de ces charges.

En tenant compte des différences considérables constatées entre les prix des différentes charges carbonatées (en fonction de différents facteurs dont surtout la granulométrie et la blancheur¹), on peut estimer que le marché de ces produits se répartit en valeurs de la façon suivante : plastiques : 45 % ; papier : 20 % ; peintures : 15 % ; adhésifs : 10 % ; moquettes 5 % ; caoutchouc 5 %.

La production de carbonate de calcium précipité est estimée à 250 kt/an, dont les deux tiers sont utilisés pour la fabrication du papier et 10 % pour les peintures et les plastiques. Le reste est utilisé dans les industries pharmaceutiques et dans les adhésifs.

¹ Par exemple, on peut citer les prix indicatifs suivants (par tonnes, FOB usine) :
16,5 µm, blancheur 90 % : US\$ 39 ; 6 µm, blancheur 93 % : US\$ 86 ; 1,5 µm, blancheur 96 % : US\$ 161 (pour charge papier) ; 0,55 µm, blancheur 96 % : US\$ 175 (pour couchage papier) ; 0,7 µm, blancheur 96 %, traité stéarate : US\$ 284.

b) Europe

Actuellement, en Europe, la présence sur le marché de charges de carbonates de calcium micronisées selon des technologies de pointe autorise leur utilisation dans une grande variété d'industries. Par exemple, l'industrie automobile européenne en emploie plus d'un million de tonnes par an et l'industrie du papier 3 Mt en 1994. La production européenne était estimée en 1988 à 4,4 Mt et à 6 Mt en 1994.

La consommation européenne de Carbonate de Calcium Précipité (PCC) était estimée en 1988 à 202 kt, dont 50 kt pour l'Allemagne, 48 kt pour la France, 30 kt pour le Royaume Uni, 25 kt pour l'Italie, 15 kt pour la Finlande et 10 kt pour l'Espagne.

Sans étudier en détail les industries des charges carbonatées de l'ensemble des pays industrialisés, on peut présenter les exemples suivants :

• Belgique

ECC PLC (English China Clays) a implanté une unité de stockage d'argile (kaolin en provenance de Cornouaille) et de broyage de carbonate de calcium (marbre en provenance de Carrare en Italie) à Lixhe à 15 km au nord de Liège en raison de la présence d'autoroutes et du canal Albert qui permettent de livrer bon nombre de ses clients belges, néerlandais et allemands, dans les industries du papier, de la peinture et des plastiques. A Anvers, le marbre concassé est transféré des bateaux provenant d'Italie dans des péniches de 1000 t. A l'origine, l'usine pouvait fabriquer 25.000 t par an de carbonate de calcium pour le couchage du papier (selon les qualités, 60% à 95% inférieurs à 2 μ m), mais cette capacité a été substantiellement augmentée. Environ 95% de la production est exportée vers l'Allemagne et les Pays-Bas.

• Allemagne

L'entreprise Plüss-Staufer (d'origine Suisse) et sa filiale OMYA ont traditionnellement importé de France des craies en provenance de Champagne. Actuellement, OMYA exploite un gisement de calcaire à Burberg près d'Ulm. De plus, sa filiale "Vereinigte Kreidewerke Dammann KG" exploite les gisements de craie de Söhlde en Basse Saxe et de Lägerdorf au sud de la frontière danoise pour la fabrication de charges de haute qualité ainsi que des amendements calcaires et des calcaires broyés pour l'alimentation animale. L'Allemagne importe également de grosses quantités de charges carbonatées de l'extérieur de l'Union Européenne (687 kt en 1988, 1,2 Mt en 1993 ; source : Eurostat, Luxembourg). Ces importations proviendraient en particulier d'Autriche et de Pologne.

• Italie

De très nombreux petits producteurs de carbonate de calcium sont encore actuellement en activité. On estime qu'ils fabriquent environ la moitié de ces type de charges. Trois grandes compagnies dominent toutefois ce marché, ECC International, OMYA SpA et Mineraria Sacilese SpA.

ECC International possède quatre unités de production en Italie, dont trois sont situées à proximité de Carrare (Granital SpA, producteur de blocs et de débris de marbre : 1 Mt/an ; Microcal SpA, broie les débris de marbre : 100 000 t/an ; ECC Int. SpA Massa, broie également le marbre : 200 000 t/an pour l'Italie et l'export) et une à Avezzano (150 000 t/an, pour le marché italien). OMYA SpA produit du marbre et environ 500 000 t/an de carbonate de calcium broyé dans différentes unités situées près de Carrare. Mineraria Sacilese SpA produit près de Pordenone environ 170 000 t/an de carbonate très pur de différentes granulométries.

• Royaume-Uni

La production anglaise de calcaire, dolomie et craie broyés pour charges s'élevait en 1993 à 800 kt (source : Roskill). Cinq grands producteurs de carbonate de calcium broyé opèrent au Royaume-Uni. Le plus important est English China Clays grâce à deux entreprises situées à Salisbury (près de Southampton) et à Beverley (à l'est d'York) ; surtout spécialisé dans l'industrie papetière, ECC approvisionne aussi les industries du plastique, de la peinture et du caoutchouc. Les autres producteurs sont Microfine Minerals Ltd (20 kt/an, pour la peinture et le plastique), Tilcon Holdings Ltd (trois carrières dans le Pays de Galles et le Derbyshire, pour le caoutchouc, le plastique, etc.), Steetley Minerals Ltd (exploite deux carrières, dans le Derbyshire et le Yorkshire et importe de la dolomie de Norvège ; production totale de 500 kt/an, dont seulement une partie de charges pour les moquettes et les carreaux de sol en vinyle) et Croxton + Garry Ltd (filiale de Plüss-Staufer AG, produisant des charges à Steeple Morden près de Londres, à Melton près de Hull, à Swanscombe sur la côte sud et dans la carrière souterraine de Middelton dans le Derbyshire).

• Espagne

La production totale de carbonate de calcium broyé (mais de granulométries variées) s'élèverait à 2 Mt par an. SA Reverte², basée près de Barcelone produit 500 kt/an, dont 175 kt ultra-micronisées par voie humide ; les principales industries consommatrices sont le papier (40 %), la peinture (30 %) et le plastique (20 %). Clarianacal SA (filiale de Plüss-Staufer AG) possède des usines à Arbos et Bellvei (près de Tarragone) à Belchite (près de Saragosse) ; sa capacité de production atteint 500 kt/an, dont 200 kt/an à Belchite, dont certaines granulométries <2 µm ; de plus, Clarianacal a acheté en 1995 une usine à Purchena, près d'Almería. Crimidesa a récemment ouvert une installation de micronisation près de Grenade.

• Portugal

La société Comital-Companhia Mineira de Talcos Lda micronise du carbonate de calcium près de Porto : il s'agit de calcaire oolithique d'Alcanede et de marbre de l'Alentejo (plusieurs granulométries, de <2 µm à <10 µm ; production de 6 kt/an de granulométrie <2 µm). OMYA Mineral Portuguesa Lda (filiale de Plüss-Staufer et Salmon & Cia Ltda de Lisbonne) produit environ 100 kt/an à Fatima sous forme de slurry et de poudre, micronisées et/ou traitées, destinées essentiellement au couchage et à la charge du papier, mais aussi aux peintures et plastiques.

² Reverte a contribué à la construction d'une usine de 200 kt/an à Belgorod, en Russie.

- **Autriche**

L'Autriche est un des plus gros producteurs européens de carbonate de calcium broyé. En particulier, la Carinthie est, depuis l'antiquité, un pays minier : le marbre était exploité à Gummern, dans la vallée de la Dau, près de Villach. Actuellement, ce marbre est utilisé pour la fabrication de charges.

- **Norvège**

La Norvège fait partie des plus gros producteurs européens de carbonate de calcium broyé : des gisements de marbre blanc sont exploités près de Molde, au bord de la mer, à 400 km au nord-est d'Oslo.

- **Finlande**

On exploite le marbre blanc en souterrain jusqu'à une profondeur de 400 m, à Förby près de Turku dans le sud-est du pays.

c) Autres pays

- **Chine**

La Chine est le premier producteur mondial de PCC (plus d'un million de tonnes par an).

- **Japon**

La consommation japonaise de carbonates de calcium broyés et précipités était estimée en 1990 à 1,6 millions de tonnes, dans des secteurs variés tels que la peinture, le papier, le caoutchouc et le plastique. Cette demande a considérablement augmenté depuis 1987. Le Japon compte cinq grandes sociétés produisant du calcaire broyé (Shiraishi Lime Co d'Osaka, -sous licence de Plüss-Staufer pour le papier-, Maruo Calcium Co Ltd d'Akashi - 300 kt/an-, ECC Japan Ltd - 60 kt/an pour le papier- et Fimatec Ltd) et 14 sociétés qui fabriquent du PCC. Le Japon est le second producteur mondial de papier.

- **Corée du sud**

ECC démarre une unité de production de calcaire broyé à Chochiwon, à 100 km de Séoul, dont la capacité est de 70 kt/an.

- **Turquie**

De nombreux gisements de marbre de taille variable sont connus et, pour la plupart, exploités. Plusieurs usines produisent des charges à partir de certains de ces gisements, en particulier à Karabiga au sud de la mer de Marmara et à Yatagan, au sud-est d'Izmir.

1.2.2. Evolution de la production mondiale

Depuis 30 ans, plusieurs usines importantes de carbonate de calcium broyé ont été créées, et les autres ont souvent augmenté leur capacité de production en particulier en Europe, suivant en cela le développement industriel. Ces usines sont généralement situées à proximité de gisements et le plus près possible des centres de consommation afin de réduire les coûts de transport.

Il est cependant difficile de chiffrer précisément production et consommation mondiales. En effet, ces chiffres sont généralement des estimations regroupant des charges de granulométrie et de blancheur variées et donc de valeurs très différentes (140 à 1400 FF/t). De plus, les usines produisent généralement des charges destinées à plusieurs industries, ce qui ne facilite pas les recoupements.

D'une façon générale, il faut tenter de distinguer les quatre domaines qui consomment des quantités importantes de calcaire pulvérisé de haut de gamme, c'est-à-dire les industries du papier, des plastiques, des peintures et des adhésifs.

a) Le papier

Dans la mesure où les usines de fabrication de papier continuent de se convertir aux procédés de fabrication par voie alcaline, ce secteur constitue aux Etats-Unis comme en Europe un marché en croissance forte. Cependant, la crise qui a sévi dans ce secteur pendant plusieurs années a contribué à faire stagner la production de papier et par voie de conséquence, la consommation de charges. Actuellement, cette tendance s'inverse progressivement.

Il faut souligner qu'en Amérique du Nord, le carbonate de calcium est encore relativement peu utilisé dans la fabrication du papier, contrairement à l'Europe. Le kaolin y est en effet plus disponible et mieux réparti qu'en Europe. Les stratégies de développement ne sont donc pas les mêmes sur les deux continents.

Pour le "European Minerals Yearbook" édité par la Commission Européenne, l'industrie du papier a consommé 3 Mt de carbonate en 1994 (les carbonates de calcium broyé et précipité interviendraient pour 30 % des charges minérales de masse et 40 % des charges minérales de couchage). Le tableau 5 présente une autre estimation de la consommation de carbonate de calcium pour le couchage du papier dans les pays de l'Europe de l'Ouest.

b) Les plastiques et polymères

Traditionnellement, le carbonate de calcium était considéré comme une charge qui contribuait essentiellement à abaisser le prix de revient des plastiques. Cependant, et sans que cette notion disparaisse, le carbonate de calcium doit également contribuer à la qualité du produit fini pour être compétitif vis à vis des autres charges.

Le prix des plastiques varie de 2 500 F/t pour les plus communs à 15 000 F/t pour les nylons (et beaucoup plus pour certains plastiques techniques).

Pays	Consommation de carbonates secs en tonnes
France	220 000
Belgique	80 000
Autriche	122 000
Danemark	8 000
Finlande	333 000
Allemagne	377 000
Irlande	?
Italie	225 000
Pays-Bas	60 000
Norvège	800
Portugal	2 000
Espagne	63 000
Suède	110 000
Suisse	22 000
Royaume-Uni	86 000
Total	1,7 Mt

Tabl. 5 - Estimation de la consommation de carbonate de calcium pour le couchage du papier en 1991 (Etude de marché BRGM, juin 1992).

La consommation de matières plastiques a augmenté très rapidement après la Seconde Guerre Mondiale. En Europe, en 1990, on estimait la consommation de charges à environ 1,2 Mt/an (dont 0,9 Mt/an de carbonate de calcium) dans approximativement 18 Mt/an de plastiques (USA : 1,5 Mt/an de charges minérales pour 18 Mt/an de plastiques).

En Europe, le marché des charges carbonatées destiné aux plastiques est dominé par la société Plüss-Staufer (plus de 60 %). En revanche, aux USA, ce marché est beaucoup plus dispersé.

c) Les peintures

En Europe comme en Amérique du Nord, le marché des peintures semble globalement assez mature et évolue donc assez peu. Cependant, on constate depuis une dizaine d'année que la

proportion de charges carbonatée dans les peintures augmente relativement plus vite en Europe, en particulier en raison de l'utilisation croissante de peinture à base d'eau, dans lesquelles le talc, hydrophobe, présente des inconvénients.

L'industrie européenne de la peinture fabrique environ le tiers de la production mondiale (en 1991 : 6 à 6,7 Mt/an ; France : 656 kt). De nombreuses sociétés de taille petite à moyenne se partagent ce marché (environ un millier en Europe) mais la tendance est à la concentration.

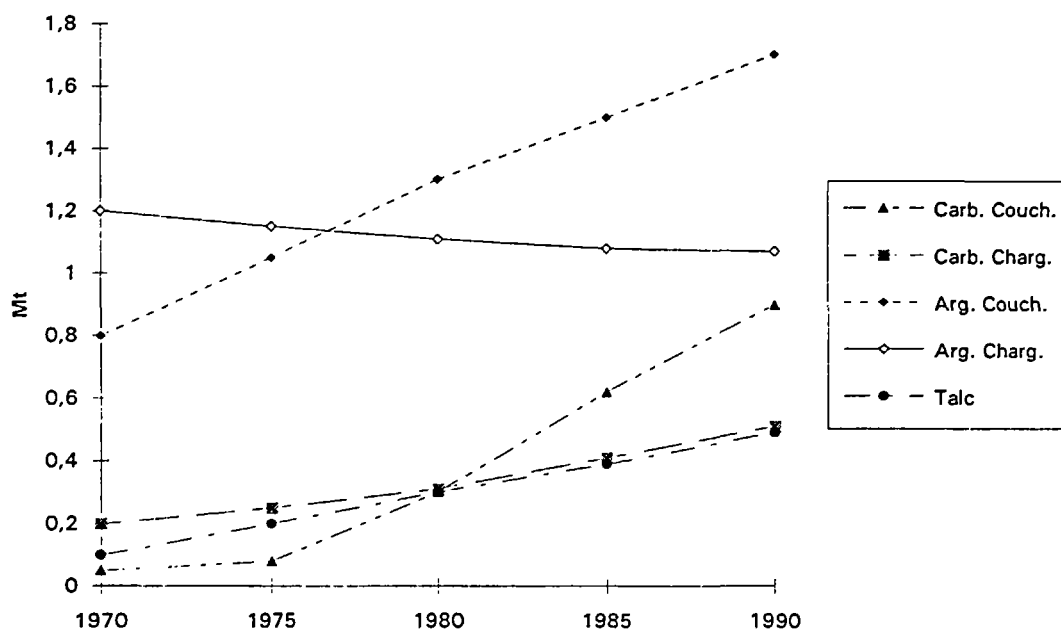


Fig. 3 - Evolution de la consommation de charge pour le papier en Europe entre 1970 et 1990 en millions de tonnes (*in* Industrial Minerals, avril 1988).

En France, la stagnation des ventes de peinture constatée au début des années 90 est largement liée à la récession qui a touché l'industrie du bâtiment. Le plus gros producteur, Total SA produit environ 115 kt/an, suivi par La Seigneurie SA (31 kt/an), Guittet (12 kt/an), Sicof SARL (6,7 kt/an) et Ripolin Bâtiment (3,7 kt/an).

Le rôle essentiel des carbonates dans les peintures est d'augmenter le poids au moindre prix (ce sont des "extenders"). En moyenne, ils constituent 15 % du poids pour 3 % de la valeur.

d) Les mastics, les enduits et les adhésifs

La consommation totale de colles en Europe a été estimée en 1990 à 1 Mt par an. Le marché allemand serait le double de chacun des marchés anglais, français (environ 200 kt/an) et italien.

La consommation de mastics et d'enduits adhésifs aurait dépassé 160 kt en 1991 (mastics : 20 %, polyuréthannes : 11 %, silicones : 20 %), les marchés liés à l'automobile étant en forte croissance.

2. GEOLOGIE

2.1. MINERALOGIE

Les carbonates de calcium utilisés comme charge sont généralement obtenus par le broyage de roches naturelles (craies, calcaires et marbres). En anglais, ils sont regroupés sous la dénomination de GCC (pour Ground Calcium Carbonates).

Un carbonate de calcium très pur peut être également obtenu par des procédés synthétiques. Il est connu sous le nom de Carbonate de Calcium Précipité (CCP) ou, en anglais, PCC. Le procédé le plus simple consiste à faire réagir un lait de chaux avec du dioxyde de carbone (gaz carbonique). Bien que le carbonate de calcium obtenu soit nettement plus cher, il se substitue fréquemment au calcaire broyé pour certaines utilisations (papier à cigarettes, par exemple).

2.1.1. Structure cristalline et morphologie

Les calcaires utilisés comme charge contiennent généralement plus de 95 % de CaCO_3 ; le minéral le plus répandu est la calcite (qui cristallise dans le système rhomboédrique) ; l'aragonite (orthorhombique) est plus rare (géologiquement moins stable). La dolomie est un carbonate double de calcium et de magnésium.

La calcite est un minéral qui se casse facilement selon des plans particuliers (clivages). Les particules résultant du broyage sont donc généralement de forme parallélépipédiques en raison des symétries du système cristallin rhomboédrique. La dureté de la calcite est de 3 dans l'échelle de Mohs, contre 3,5 pour l'aragonite et 3,5 à 4 pour la dolomie (cette dernière est donc trop abrasive pour certains usages comme la fabrication de papier).

2.1.2. Nature des impuretés des principaux gisements de calcaires

Les constituants accessoires des roches carbonatées sont les suivants :

- le carbonate de magnésium (dans les calcaires dolomitiques) ;
- les argiles (dans les calcaires marneux) ;
- le quartz (dans les calcaires gréseux) ;
- la silice (silicifications, par exemple sous forme de chert ou de silex dans la craie) ;
- la matière organique (elle se traduit par des colorations brunes ou grises du calcaire) ;
- les oxydes (colorations rouges, ocre ou noires) et les sulfures.

La présence d'une ou plusieurs de ces impuretés affecte les caractéristiques physiques (résistance mécanique, abrasivité, couleur) ou chimiques des calcaires.

2.2. GITOLOGIE

Les calcaires, les craies et, dans une moindre mesure, les marbres sont des roches très répandues et bien réparties à travers le monde. Cependant, les variétés pures, exemptes d'impuretés colorées et utilisables comme charges dans l'industrie, sont relativement rares. Ces faciès particuliers se rencontrent dans des situations et des âges variés et ont des origines diverses.

2.2.1. Origine et pétrographie des calcaires et des craies

Les calcaires et les craies sont des roches sédimentaires déposées essentiellement en milieu subaquatique, marin ou lacustre.

Il existe donc de nombreuses variétés de roches calcaires dont les différences sont liées à l'âge et au milieu de dépôt ainsi qu'aux transformations physico-chimiques (diagenèse, métamorphisme) qu'elles ont subies. Ces facteurs ont des répercussions sur les possibles utilisations industrielles de ces calcaires.

Parmi les roches contenant plus de 50 % de CaCO_3 (calcaires au sens large), on distingue selon leur origine :

- **les calcaires organiques**, qui résultent de l'activité de organismes vivants. Ce sont d'une part les calcaires construits ou récifaux, formés par l'accumulation de coraux, de rudistes, de bryozoaires ou d'algues, et d'autre part les calcaires bioclastiques, résultant de l'accumulation de débris organiques carbonatés : coquilles de lamellibranches, de gastéropodes ou de brachiopodes, articles de crinoïdes, tests de foraminifères, etc.

La craie résulte pour sa part de l'amoncellement dans des mers peu profondes de micro-organismes (10 à 20 μm) à test calcaire, les coccolithes ;

- **les calcaires d'origine bio- ou physico-chimique**, qui sont formés par précipitation du carbonate de calcium en solution dans l'eau. Il s'agit essentiellement des calcaires oolithiques et pisolithiques, constitués par l'accumulation de petites sphères de taille inférieure à 200 μm (oolithes) ou supérieure (pisolithes), ainsi que des concrétions de sources chaudes (tufs et travertins) ou de grottes (stalactites et stalagmites) ;

- **les calcaires d'origine détritiques**, qui résultent de la cimentation de débris provenant de l'altération d'autres roches carbonatées : brèches de pentes, galets, graviers, sables calcaires.

La calcite constituant l'essentiel de ces calcaires se présente généralement en cristaux très fins (micrite), mais peut aussi cristalliser en sparite (cristaux de taille millimétrique ou plus).

2.2.2. Origine et pétrographie des marbres

Un marbre provient du métamorphisme d'un calcaire, à pression et température élevées. La calcite recrystallise à partir des éléments originels : sa couleur et sa texture dépend donc en grande partie des caractéristiques de la roche d'origine. On constate souvent, lors de la

recristallisation de la calcite, la migration plus ou moins poussée de certains des autres constituants minéralogiques du calcaire (matière organique, graphite, oxydes métalliques, etc.) : localement, les marbres peuvent ainsi devenir chimiquement plus purs que les calcaires d'origine. De plus, il est parfois possible d'éliminer par un traitement approprié les impuretés, concentrées par le métamorphisme dans des minéraux de néo-formation.

2.2.3. Gisements français

En France, les calcaires sont abondants, en particulier dans les grands bassins sédimentaires (Bassins parisien et aquitain, Sillon rhodanien) ainsi que dans les chaînes alpines (Jura, Alpes, Pyrénées). A l'opposé, les massifs cristallins anciens (Massif armoricain, Massif central, Vosges, Corse) en sont presque dépourvus. En France, les marbres blancs utilisables pour la fabrication de charges constituent des gisements généralement trop petits pour présenter un intérêt économique (exemple de l'exploitation de marbre de Py - 66, actuellement arrêtée).

Les roches carbonatées se sont déposées en plus ou moins grandes quantités à toutes les époques géologiques :

- les plus anciens dépôts, d'extension réduite, datent du Cambrien inférieur (- 550 Ma) ; ils sont situés dans la Montagne-Noire et les Pyrénées et sont localement métamorphisés en marbres ;
- le Paléozoïque inférieur (Cambrien, Ordovicien, Silurien : - 600 à - 395 Ma) est globalement très pauvre en carbonates ;
- au Dévonien supérieur et au Carbonifère inférieur (- 375 à - 325 Ma) se déposent des calcaires marins de faciès plus ou moins récifal. Ils présentent une grande extension dans certaines régions où ils sont fréquemment métamorphisés : Ardennes, Pyrénées ;
- du Carbonifère supérieur au Trias inférieur (- 325 à - 120 Ma), les dépôts sédimentaires sont presque exclusivement détritiques et rarement carbonatés ;
- au cours du Mésozoïque et du Cénozoïque s'accumulent d'épaisses formations carbonatées qui constituent l'essentiel des ressources exploitées en France. Ultérieurement, la structuration des grands bassins sédimentaires (parisien et aquitain) et le soulèvement des chaînes alpines amènent à la surface du sol les calcaires du Jurassique, de l'Eocène et les craies et calcaires du Crétacé sur de grandes étendues.

En France, les formations calcaires exploitées sont d'âges variés, mais ce sont les puissants niveaux marins du Jurassique et du Crétacé qui sont surtout concernés. Les exploitations sont essentiellement situées dans le Nord et l'Est du Bassin parisien, ainsi que dans le Sud-Est de la France.

En ce qui concerne plus précisément les charges, les formations dont on extrait des carbonates de calcium blancs sont les suivantes :

- calcaires marmoréens très purs du Jurassique terminal du front métamorphique nord-pyrénéen des Pyrénées-Orientales. Cette unité distincte dans l'édifice pyrénéen a été appelée "complexe marmoréen"³ ;
- calcaires ± crayeux des formations subrécifales du Barrémien à faciès urgonien du sud de la chaîne des Alpes (exploitation à Orgon, Bouches-du-Rhône) ;
- craies du Crétacé supérieur du Bassin parisien.

Ces faciès marins correspondent soit à des dépôts de mer ouverte (craie), soit à des formations récifales ou subrécifales de plate-forme (calcaires urgoniens) qui se sont accumulés en climat chaud, dans des zones paléogéographiques à l'abri des apports détritiques terrigènes. Dans le cas des calcaires marmoréens ou des marbres des Pyrénées, il est plus difficile de reconnaître l'origine des dépôts, mais d'après leur situation et leur âge (Jurassique moyen à terminal), il s'agit vraisemblablement de formations de plate-forme à caractère subrécifal.

Les conditions de gisements sont assez variées, mais généralement les couches sont subhorizontales, et le taux de découverte faible. Cependant dans le cas des matériaux les plus nobles (carbonates très blancs), une fraction importante de la production des carrières est éliminée très tôt au cours du processus de traitement ; par exemple, les calcaires marmoréens de la région de Rivesaltes sont hétérogènes : les calcaires blancs sont mêlés à des calcaires plus colorés (gris, noirs, ocre, etc.) et seule la moitié des calcaires extraits en carrière est traitée en usine.

2.2.4. Autres pays

Dans la mesure où de très nombreux gisements sont exploités, seuls quelques exemples sont présentés.

a) USA : Lucerne Valley

Dans l'ouest des USA, le plus gros gisement de calcaire de grande pureté se trouve dans le **Lucerne Valley Limestone Mining District**, situé dans le Sud de la Californie (flanc nord des montagnes de San Bernardino). Le calcaire paléozoïque, plus ou moins métamorphisé, a été également affecté par plusieurs déformations tectoniques (plissement multiphasé à l'ère secondaire, accompagné d'intrusions, etc.). Ce gisement a fait l'objet d'une description géologique détaillée (H.J. Brown, 1994).

³ Cet ensemble correspond au point de vue stratigraphique au Cénomanién. Il a subi le métamorphisme pyrénéen (-100 à -60 Ma) localisé dans une bande de 5 km de large et 200 km de long (la Faille nord-pyrénéenne). Les transformations subies par les terrains sont essentiellement dues à une élévation de température de 250 à 300°C qui a provoqué la recristallisation de la calcite et, dans certains secteurs favorables, un véritable blanchiment des calcaires par réduction des oxydes de fer et oxydation de la matière organique. Dans la région de Tautavel-Vingrau, on observe l'existence d'une série calcaire épaisse, en gros bancs, sans intercalation, blanchie par le métamorphisme, mais sans apport d'éléments nouveaux (communication de Jacques Geyssant, Omya).



Fig. 4 - Localisation des principales usines de fabrication de calcaires blancs pour charges aux USA.

A l'origine, le dépôt des calcaires les plus purs de la série de San Bernardino s'est effectué dans un milieu marin peu profond de haute énergie (courants forts, vagues, etc.). Plusieurs formations d'âges différents contiennent des calcaires très purs (Permien, Mississippien et Dévonien). Le métamorphisme a eu une grande influence sur la blancheur des calcaires qu'il a affectés : l'intensité du métamorphisme régional, d'âge crétacé, a varié selon les secteurs du faciès "schiste vert" (intensité faible) jusque, dans quelques cas, au faciès "granulite" (intensité forte). De plus, l'intrusion de nombreux batholites depuis le Permo-Trias jusqu'à la fin du Crétacé s'est souvent traduite par des transformations plus ponctuelles liées à des phénomènes de métamorphisme de contact. Certains dépôts ont ainsi été affectés par plusieurs épisodes de métamorphisme, qui ont provoqué la décoloration de la roche et la recristallisation de la calcite en gros grains.

Ce sont les déformations tectoniques qui ont affecté les gisements et leur ont donné leur forme définitive (épaisseur, extension latérale, etc.). Ces gisements sont donc fréquemment plissés et faillés.

Trois entreprises extraient environ 1,5 Mt/an de calcaire marmoréen pour la fabrication de gravillon de décoration et de charges pures (Partins Limestone -Riverside Cement-, Specialty Minerals Inc - ancien Pfizer- et Plüss-Stauffer Inc). Enfin, plusieurs exploitations de calcaire à ciment totalisent une production de 5 Mt/an.

b) Europe

On sait depuis des siècles que plusieurs pays européens recèlent des gisements de marbres d'une grande blancheur, particulièrement appréciés pour la sculpture.

En **Italie**, les gisements de marbres sont nombreux. L'aire de production la plus importante se trouve à proximité de la localité de Carrare, dans les Alpes Apuanes. Le marbre est à l'origine un calcaire récifal d'âge hettangien (Jurassique). La série alpine, très complexe, a été affectée par des phénomènes tectoniques de charriage intense. Les autres principales régions de production de marbre se situent dans la Valle di Susa, près de Turin, dans la vallée du Pô, près de Vérone et à Benevento près de Naples. Dans les plus grands centres de production, des débris de marbre sont utilisés pour la fabrication de charges.

En **Grèce**, la géologie des gisements est généralement extrêmement complexe. Certains gisements sont d'âge jurassique et n'ont donc subi que les déformations liées à l'orogénèse alpine (Tertiaire). En revanche d'autres sont beaucoup plus anciens : ils ont en plus été tectonisés lors de l'orogénèse hercynienne. Les zones de production de charges se situent principalement sur les îles de Kephallonia et Zakynthos et à Dionyssos près d'Athènes.

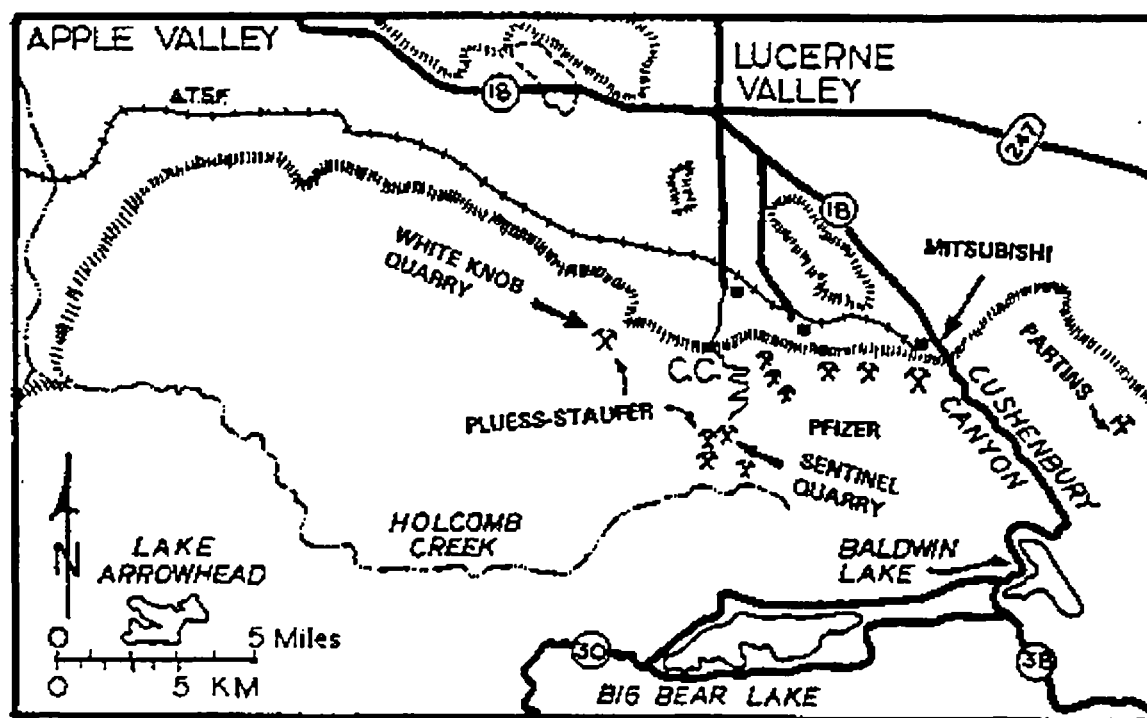


Fig. 5 - Carte schématique de la partie nord des montagnes de San Bernardino et de la zone de Lucerne Valley (d'après H.J. Brown, 1994).

En **Turquie**, le gisement de marbre de Yatagan s'étend selon une bande NE-SW de 12 km de long et 500 m de large. Les couches sont redressées à la verticale et métamorphisées. Le toit du marbre blanc est constitué d'un niveau irrégulier d'émeri (ancien niveau d'altération métamorphisé) puis de marbres gris. Sous le marbre blanc, à grain grossier, on observe des couches de marbre fin rosé, utilisé artisanalement pour la fabrication de chaux. Les couches sont recoupées par des failles normales NW-SE, qui se traduisent par une succession de horsts et de grabens. Les marbres sont d'une blancheur exceptionnelle dans la mesure où l'actuelle exploitation pour la fabrication de charges met en oeuvre une sélection manuelle pour éliminer les parties colorées (fissures remplies d'argile rouge et, dans la masse des blocs, nuages plus gris).

3. PROPRIETES ET UTILISATIONS

3.1. RELATIONS ENTRE CARACTERISTIQUES PHYSIQUES GRANULOMETRIE ET PROPRIETES

Les caractéristiques des carbonates de calcium utilisés comme charges minérales dépendent essentiellement de l'utilisation visée :

- les charges grossières (20 à 45 μm) utilisées par exemple pour les moquettes, le sont en raison de leur densité (qui augmente donc celle du dossier de mousse) et de leur prix (peu élevé, qui contribue à baisser le prix de la mousse) ;
- les charges de granulométrie moyenne (10 à 20 μm), utilisées par exemple pour la fabrication de mastic et d'adhésifs, contribuent à l'augmentation de la blancheur et à baisser le prix ;
- les charges fines (3 à 10 μm) et ultrafines (0,5 à 2 μm) utilisées pour la fabrication du papier, des plastiques et des peintures, permettent d'améliorer les propriétés physiques, les résistances thermiques et électriques, la densité, la couleur et l'opacité, ou de résoudre certains problèmes de fabrication. Ces charges ont donc une "fonction" particulière dans le mélange complexe que constitue le produit fini. Pour y parvenir, les charges doivent répondre à des caractéristiques précises en fonctions des propriétés visées (granulométrie, pureté chimique, couleur, opacité, forme des particules, surface spécifique, rhéologie des suspensions concentrées, absorption d'eau et d'huile, etc.).

L'adaptation des modalités de préparation des carbonates en fonction des buts recherchés (sélection, concassage, broyage, parfois flottation ou traitement de surface) permet de modifier dans une certaine mesure les qualités de la poudre obtenue. Cependant, la nature même de la roche d'origine limite bien souvent les améliorations possibles.

Par exemple, en dessous d'une certaine dimension, variable selon les types de roche, les cristaux de carbonate de calcium pur sont souvent incolores, translucides à transparents. Dans ce cas, le broyage blanchit la roche et confère à la charge son opacité en multipliant les surfaces de contact entre l'air et la calcite et/ou en modifiant l'état de surface des grains. A partir d'une même roche, les charges obtenues sont donc plus ou moins "blanches" selon la finesse du broyage : il est donc important, pour pouvoir les comparer, de bien connaître la répartition granulométrique des poudres.

D'autres propriétés découlent directement de la composition chimique du calcaire ou du marbre. En effet, en plus de la modification de la couleur, la présence d'impuretés peut aussi se traduire par l'augmentation de l'abrasivité (dolomie, silice, etc.) ou de la surface spécifique et de l'absorption d'huile (argiles).

3.2. UTILISATION DES CARBONATES POUR CHARGES

Les charges carbonatées ont de très nombreuses applications industrielles, dont les principales sont la fabrication du papier, de plastique, de peinture, de caoutchouc et d'adhésifs. Il apporte en effet certaines propriétés au produit fini (en particulier la blancheur et les qualités mécaniques) et il permet souvent d'en abaisser le coût.

3.2.1. Utilisations dans les papiers

Un papier composé seulement de fibres de cellulose serait solide, mais serait également poreux, rugueux et donc difficile à imprimer. Les charges minérales permettent d'améliorer l'imprimabilité du papier et de réduire également son coût de fabrication car les fibres végétales sont chères.

Le carbonate de calcium pulvérisé est utilisé comme charge, dans la masse du papier, afin de remplir les interstices entre les fibres de cellulose, et pour le couchage. En effet, les papiers lisses destinés à l'impression de documents en couleurs (photographies, magazines, etc.) peuvent être obtenus soit en écrasant fortement un mélange de fibres et de charges, soit plus généralement, en les couchant, c'est-à-dire en déposant à la surface du papier déjà formé un mélange de charges minérales, de latex et d'eau. Ce mélange est ensuite séché et lissé.

Globalement, la proportion de minéraux dans le papier varie de 15 à 30 % et peut atteindre 40 % dans certains papiers de luxe. Les granulométries utilisées varient de 0,5 à 2 µm (couchage) et de 2 à 10 µm (charge).

• **Les principales qualités de papier sont les suivantes :**

- Papier journal :

Bien que la production de papier journal soit importante, ce secteur ne consomme que relativement peu de matières minérales (entre 0 et 10 % du papier et le plus souvent 3 à 5 %, sauf en Allemagne où ce pourcentage atteint 10 %). La charge minérale (kaolin ou carbonate) du papier journal améliore les qualités d'opacité et de réceptivité à l'encre, tout en diminuant la proportion de pulpe d'origine végétale, plus chère.

- Papier non couchés fabriqués à partir de pâtes mécaniques :

Ces pâtes contiennent encore une certaine proportion de lignine, facteur de moindre résistance et de jaunissement. Il s'agit des papiers les moins onéreux. Le kaolin est la charge la plus utilisée pour ce type de papier.

- Papiers non couchés fabriqués à partir de pâtes chimiques ("non couchés sans bois") :

Ces pâtes ont subi un traitement chimique destiné à éliminer la lignine. Ces papiers sont ceux utilisés dans les bureaux (photocopies, informatique...). La consommation est en constante augmentation. Ils contiennent de 10 à 20 % de charges minérales : kaolin, carbonates et divers se partagent le marché à parts sensiblement égales.

- Papiers couchés fabriqués à partir de pâtes mécaniques :

La production de ce type de papier couché est en constante augmentation. En particulier, le LWC (Light Weight Coated) d'un poids inférieur à 72 g/m², contient environ 35 % de charges minérales, essentiellement du kaolin. Ce type de papier est de plus en plus fabriqué ; il est utilisé essentiellement dans la publicité (catalogues, imprimés postés).

- Papiers couchés fabriqués à partir de pâtes chimiques ("couchés sans bois") :

Ces types de papiers sont eux aussi de plus en plus consommés. Ils contiennent (charge + couchage) environ 30 % de matières minérales. Les pigments de couchage sont essentiellement les carbonates (58 %) et les kaolins (42 %). Ces papiers sont utilisés dans les revues de luxe. Leur qualité peut être améliorée par un double couchage.

Traditionnellement, les papiers étaient fabriqués en faisant intervenir en particulier de l'hydroxyde d'aluminium et de l'acide sulfurique, ce qui ne permettait pas d'utiliser du carbonate de calcium comme charge minérale en raison des réactions chimiques que cela aurait entraîné.

Le passage de nombreuses papeteries à des systèmes de fabrication neutres ou alcalins a permis d'utiliser des quantités croissantes de carbonate de calcium.

Les charges carbonatées utilisées dans l'industrie du papier sont presque toujours livrées en suspension dans l'eau (slurry).

3.2.2. Utilisation dans les plastiques et caoutchoucs

On compte actuellement environ 500 types de plastiques. La plupart des résines ne sont pas utilisées pures, mais sont mélangées à d'autres matériaux pour fabriquer des "compounds" : ces "compounds" seront enfin transformés en produits finis. On utilise des charges dans plus de 20 types de résines, bien que seules quatre d'entre elles (polypropylène, polyamides, polyesters thermoplastiques et chlorure de polyvinyle) représentent 90% du marché des charges minérales dans les plastiques.

Le PVC et le caoutchouc constituent les principaux marchés pour le carbonate de calcium.

Les charges minérales les moins onéreuses sont qualifiées d'inertes, dans la mesure où leur rôle essentiel est de baisser le prix de revient du produit fini, sans trop altérer ses caractéristiques.

En revanche, les charges "fonctionnelles" apportent au produit fini des propriétés particulières. Les effets d'une charge sont largement dépendants de sa granulométrie et de la force du lien entre les particules minérales et la matrice plastique. La forme des particules intervient également pour certaines applications (par exemple, la résistance à haute température demande des particules de forme aciculaire ou aplatie, ce qui n'est pas le cas des carbonates de calcium broyés).

Le carbonate de calcium est le plus utilisé des minéraux de charge, en particulier dans les PVC et dans les polyesters. Les PVC en contiennent fréquemment 17 à 40 %, et jusqu'à 40 à 80 % dans les dalles de sol en PVC. Les thermo-polyesters en contiennent 60 à 70 %. Dans les gaines de câbles électriques, il représente jusqu'à 45 % en poids. Les granulométries utilisées varient de 0,5 à 10 µm.

Le carbonate de calcium permet d'améliorer la finition de surface de la pièce, de bien contrôler la fabrication du produit (viscosité de la pâte, extrusion, moulage, phénomènes de retrait lors du refroidissement) et augmente sa résistance électrique. En revanche, l'ajout de charges carbonatées non traitées n'améliore que peu la résistance mécanique (sauf certaines variétés de carbonate de calcium précipité).

Afin d'améliorer le lien entre le plastique et sa charge, on utilise fréquemment des carbonates traités. Il s'agit généralement d'un traitement de la surface des grains à l'acide stéarique. D'autres agents de couplage sont aussi utilisés, tels que des titanates ou des zirconates.

3.2.3. Utilisation dans les peintures

L'utilisation de carbonate de calcium comme charge dans les peintures tient essentiellement au fait qu'il permet de réduire à relativement bon compte la proportion d'oxyde de titane nécessaire. Cependant, la proportion de carbonate varie en fonction de l'utilisation visée et du type de peinture. On constate également des variations selon les pays.

Les carbonates entrent dans la composition des peintures à solvant et surtout des peintures à dispersion aqueuse, pour lesquelles ils conviennent mieux. La proportion de carbonates est de 10 à 35 % en moyenne, bien que, pour certaines qualités, elle atteigne 50 %. La teneur et la granulométrie des carbonates utilisés dépendent également de l'aspect final désiré (pourcentage élevé et granulométrie grossière pour les peintures mates, par exemple). Les granulométries utilisées varient de 0,5 à 10 μm .

Les carbonates sont utilisés conjointement avec de nombreux autres adjuvants. Les qualités spécifiques des carbonates pour les peintures sont les suivantes :

- leur pouvoir d'absorption d'huile est faible (10 à 22 g/100 g) comparé par exemple à celui des argiles, ce qui permet d'augmenter la proportion de charge avec un effet moindre sur l'accroissement de la viscosité ;
- la blancheur est généralement élevée, surtout comparée à celle des charges de prix comparable ;
- la craie, en se mélangeant aisément au blanc de titane, facilite la dispersion des pigments.

En revanche, ils présentent l'inconvénient d'être sensibles aux attaques chimiques. De plus, la forme des grains broyés, plus ou moins arrondie, et leur relative transparence à l'état humide ne permettent pas d'utiliser ces charges seules (faible pouvoir couvrant comparé aux charges lamellaires, faible opacité).

3.2.4. Utilisation dans les mastics, les enduits et les adhésifs

Les mastics sont composés de 85 % de carbonates et de 15 % d'huile de lin. Les carbonates utilisés ne sont généralement ni très blancs (craie broyée), ni très fins (15 à 20 μm). Les mastics doivent rester "ouvrables" en contenant le minimum d'huile. L'abondance de particules fines rend le mastic coulant et limite son adhérence ; à l'inverse, les particules grossières rendent sa mise en place difficile.

Les enduits d'étanchéité dont il est question dans ce paragraphe sont définis comme toute substance organique suffisamment molle pour être appliquée à l'état liquide ou visqueux, durcissant par la suite suffisamment pour se coller de façon permanente au support.

Un adhésif peut être défini comme une substance d'origine organique ou inorganique, naturelle ou synthétique, qui permet de coller deux autres substances par un lien de surface. Ces adhésifs sont de nombreux types, dans lesquels des minéraux sont souvent utilisés comme charges, fonctionnelles ou non, et comme pigments.

En effet, la plupart des adhésifs utilisés actuellement sont en fait des mélanges complexes de différents produits. Le produit de base est évidemment la substance collante, généralement une résine organique, à laquelle sont ajoutés des diluants, des durcisseurs, des catalyseurs, des accélérateurs ou des retardateurs de prise, des inhibiteurs et des modificateurs, chimiquement inertes après la prise, parmi lesquels entrent les charges minérales.

Le carbonate de calcium est la plus utilisée des charges minérales. En plus de la blancheur, les coûts et les performances (absorption d'huile, granulométrie, conditionnement de surface, etc.) dictent la sélection des produits appropriés.

Par exemple, le marché des adhésifs prêts à l'emploi utilisés pour la fixation des carreaux (sols et/ou murs) se répartit entre deux types de produits : les acétates de polyvinyle, dans lesquels la charge est généralement du gypse, et les acrylates de styrène qui privilégient les carbonates de calcium. Ces derniers, résistant mieux à l'eau, sont de plus en plus consommés.

Le carbonate de calcium précipité et conditionné (traitement de surface) a des performances et un coût qui le situe entre les carbonates de calcium broyés et les silices très renforçantes.

3.2.5. Utilisation dans la pharmacie et les cosmétiques

Le marché de la pharmacie est extrêmement réduit en taille, mais en raison de spécifications très strictes, les prix pratiqués sont très élevés en comparaison de ceux pratiqués sur les autres marchés des charges.

Afin de garantir des teneurs très faibles en impureté (métaux lourds, arsenic, molécules toxiques, etc.), des traitements spécifiques sont mis en oeuvre et de nombreux contrôles sont effectués. Généralement, plusieurs intermédiaires (préparateurs, microniseurs, agents commerciaux) séparent les producteurs de charges des industries pharmaceutiques.

Dans la pharmacie, le carbonate de calcium (essentiellement du CCP) est utilisé comme excipient dans la fabrication de pilules et de cachets (en concurrence avec, entre autres, du gypse et des phosphates de calcium) et comme agent actif pour la fabrication de cachets facilitant la digestion (bien souvent composés de CaCO_3 pur, avec un peu de parfum et un agent agglomérant).

Dans les cosmétiques, le carbonate de calcium broyé et surtout le CCP sont essentiellement utilisés pour la fabrication de pâtes dentifrices. Les autres abrasifs utilisés dans ces pâtes sont le di- et le tri-phosphate de calcium, le pyrophosphate, le tri-hydrate d'aluminium et la silice.

4. CRITERES D'EXPLOITABILITE ET SPECIFICATIONS INDUSTRIELLES

4.1. PRINCIPAUX CRITERES D'EXPLOITABILITE

4.1.1. Critères liés au gisement

Les principales caractéristiques des gisements exploités s'établissent ainsi :

- ce sont uniquement les **carbonates d'origine marine** (calcaires marmoréens très purs du front métamorphique nord-pyrénéen, calcaire $\pm$ crayeux du Barrémien à faciès urgonien du Sud de la chaîne des Alpes, craie du Crétacé supérieur du Bassin parisien) qui sont exploitables, car ils sont plus homogènes que ceux d'origine lacustre ;
- on constate que les calcaires formés dans des milieux agités (vagues, courants) et les **calcaires coralliens ou récifaux** présentent généralement une grande pureté. D'une façon plus générale, les conditions de dépôts, et notamment le volume des apports détritiques terrigènes, influent sur la qualité des calcaires ;
- les caractéristiques des calcaires sont ensuite liées aux modifications qu'ils ont subies au cours de la **diagenèse** et, le cas échéant, du **métamorphisme** : ces phénomènes modifient considérablement le calcaire et en particulier sa blancheur. Ces transformations ont dans certains cas une faible amplitude qui se traduit par des variations parfois rapides (et donc gênantes) de la composition ou de la texture à l'intérieur d'une même couche ;
- en règle générale, les exploitations de craie concernent des niveaux épais et constants, à structures régulières (pendage faible, zones faillées rares) et possédant des extensions importantes. Généralement les couches sont subhorizontales, et le taux de découverte faible ;
- cependant dans le cas de matériaux plus nobles (calcaires blancs), ce taux peut être augmenté, et l'exploitation se faire en souterrain (carrière de Middleton, Royaume-Uni) ;
- dans le cas des matériaux les plus intéressants (calcaires marmoréens, marbres), les gisements sont exploités malgré des conditions difficiles (par exemple, carrières de la région de Rivesaltes ou marbre de Carrare). De plus, les altérations karstiques ont fréquemment entraîné la formation d'argile rouge très pénalisante, que l'exploitant doit absolument éviter ou éliminer ;
- la proximité des voies de communication et de centres de consommation permet de réduire les coûts de transports.

4.1.2. Critères liés à la matière brute

Souvent, une fraction importante des matériaux produits en carrière doit être éliminée au cours du processus de traitement. Dans la carrière de Akmaden à Yatağan en Turquie, les blocs de marbre abattus par des tirs de mines sont sélectionnés manuellement. Ces blocs sont ensuite égrisés au marteau, afin d'éliminer les faces couvertes d'impuretés colorantes (oxydes de fer).

On constate que les valeurs maximum des blancheurs et des puretés chimiques sont en moyenne supérieures dans les calcaires et surtout dans les marbres par rapport aux craies.

Pureté chimique

L'utilisation comme charge exige une teneur de plus de 95 % de CaCO_3 , ainsi que des teneurs très faibles en impuretés : en particulier, l'absence d'oxydes de fer (couleur ocre facile à déceler), de silice et de minéraux insolubles (apparaissant en relief sur les blocs altérés) devra systématiquement être vérifiée.

Blancheur

La blancheur est toujours difficile à mesurer de façon précise sur des blocs. Elle peut néanmoins être appréciée par comparaison avec des échantillons de référence. La présence d'impuretés colorantes doit être évitée, en particulier à l'intérieur des blocs (les fissures sont fréquemment colorées, mais ces pollutions peuvent être éliminées dans la mesure où elles ne concernent que des zones peu épaisses).

La blancheur des poudres après broyage de la roche est également liée à la finesse du broyage et à la répartition granulométrique des grains. Cette blancheur est généralement mesurée après un broyage à 50 μm dans un premier temps, puis plus fin, en fonction des applications envisagées. Les blancheurs indiquées dans les spécifications des producteurs de charges fines (pour le papier, les peintures et les plastiques) sont généralement mesurées sur des poudres broyées à 5 μm .

L'appareil de mesure de la blancheur et les longueurs d'onde des lumières utilisées ont également de l'importance : afin de permettre la comparaison des résultats d'un laboratoire à un autre, ces paramètres doivent toujours être précisés avec le résultat des mesures. Par exemple, les producteurs de charges mesurent la blancheur dans les longueurs d'onde correspondant à la lumière bleue, alors que les papetiers utilisent le filtre vert, qui donne des valeurs généralement un peu supérieures⁴.

⁴ L'indice de jaune ou de jaunissement est défini soit comme la différence entre les valeurs mesurées à l'aide des filtres rouge et vert, divisée par celles obtenues par le filtre bleu [$I_{\text{jaune}} = 100 \times (F_{\text{rouge}} - F_{\text{vert}}) / F_{\text{bleu}}$], soit comme la différence entre les valeurs mesurées à l'aide des filtres vert et bleu [$I_{\text{jaune}} = F_{\text{vert}} - F_{\text{bleu}}$].

Taille des grains

La granulométrie des cristaux de la roche mère a une influence sur la qualité finale du produit : une poudre fabriquée à partir d'un marbre constitué de gros cristaux de calcite sera légèrement moins opaque. De plus, lors du traitement, ces cristaux éclateront facilement sous les chocs, perturbant ainsi les traitements de valorisation (nettoyage des blocs).

Dureté

La craie est un des matériaux les plus friables parmi les carbonates car ses constituants sont faiblement cimentés. Au contraire, certains calcaires cristallins et les marbres sont durs, leur dureté se rapprochant de celle de la calcite en tant que minéral (3 maximum, dans l'échelle de Mohs). La présence de magnésium (calcaire dolomitique) accroît sensiblement cette dureté et se traduit par une augmentation de l'abrasivité, entraînant par exemple une usure plus rapide des machines à coucher le papier.

Homogénéité des produits

Les consommateurs accordent une grande importance à la régularité des caractéristiques des produits : en effet, les variations de qualité de la matière première se répercutent automatiquement (parfois amplifiées) sur la production en aval (couleur d'un plastique, grain d'un papier ou d'une peinture, etc.). Des contrôles de la qualité interviennent donc à tous les stades de la fabrication, depuis la carrière jusqu'à la livraison. Souvent, la carrière et les installations de concassage - criblage produisent un seul granulé standard, de qualité homogène : les différentes granulométries sont élaborées dans l'usine de micronisation à partir de ce granulé.

4.1.3. Analyses et tests

Les principaux tests préliminaires à réaliser en vue de caractériser un échantillon de calcaire sont les suivants : analyse chimique et mesure de la blancheur et de l'indice de jaune de la poudre après broyage à 50 µm.

a) Composition des échantillons

L'analyse chimique demande une bonne précision : elle doit être effectuée soit par les méthodes chimiques traditionnelles, soit par fluorescence X. Les éléments à analyser sont CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, MnO, Na₂O, K₂O, P₂O₅ en particulier. On considère que la teneur en CaCO₃ doit être supérieure à 98 %. Les teneurs des éléments traces doivent aussi être contrôlées (ICP ou dosages spectroscopiques par référence à des courbes étalon). Le calcaire doit contenir un minimum d'insolubles dans HCl et de matières solubles dans l'eau.

b) Mesure de blancheur et de l'indice de jaune

Un protocole de préparation précis a été mis au point, de manière à réduire les variations de la blancheur liés aux différences de granulométrie des poudres. Ce protocole est le suivant :

- les échantillons, après avoir subi concassage et quartage, sont broyés dans un mortier manuel ou automatique en céramique blanche, jusqu'à ce qu'aucun refus ne subsiste sur le tamis d'ouverture 160 μm ;
- la quantité nécessaire à l'analyse photométrique est ensuite prélevée et passée au broyeur planétaire (15 minutes environ), afin d'obtenir la distribution granulométrique suivante :
 - . moins de 50 μm : 97 % ou plus,
 - . moins de 30 μm : 90 à 95 % ,
 - . moins de 10 μm : 70 à 80 % ,
 - . moins de 2 μm : 30 à 40 % ,
 - . moins de 1 μm : 10 à 20 %.

La granularité des poudres est mesurée par un SEDIGRAPH, basé sur la loi de Stokes, ou par un granulomètre à laser :

- après pastillage, les mesures de blancheur sont réalisées grâce à un photomètre à réflectance photoélectrique (Elrepho ou Photovolt)⁵ ou un spectro-photocolorimètre (Elrepho 2000 ou ColorQuest, par exemple) ;
- l'indice de jaune (ou indice de jaunicité, "yellowness") s'exprime comme étant la différence entre les valeurs de réflectance pour les longueurs d'onde de 570 nm et 457 nm (c.f. note n°4).

4.2. SPECIFICATIONS INDUSTRIELLES

4.2.1. Utilisation pour la fabrication du papier

Les carbonates broyés pour le papier sont purs ($\text{CaCO}_3 > 98 \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,2 \%$, $\text{SiO}_2 < 0,5 \%$, oxydes $< 0,2 \%$, absence de particules abrasives pouvant rayer ou user trop rapidement les machines) ; de plus, en fonction des utilisations, ils doivent répondre aux spécifications suivantes :

CHARGE :

- **Blancheur** (sur produit sec) : 85 à 96 % ,
- **Indice de jaune** (jaunicité) : 1,5 à 4,5
- **Répartition granulométrique** : 86 % $< 2 \mu\text{m}$
1 % $< 10 \mu\text{m}$ max.
1,4 μm moyenne.

⁵ Le pouvoir réfléchissant d'un échantillon est mesuré par rapport à un témoin (sulfate de baryum) de pouvoir réfléchissant connu, pour une lumière de longueur d'onde connue (457 nm) ; cette mesure s'exprime donc en pour-cent.

COUCHAGE :

- **Blancheur** (sur produit sec) : 88 à 96 %,
- **Indice de jaune** (jaunicité) : 1,5 à 3
- **Répartition granulométrique** : 90 à 95 % < 2 μm
: 0,5 % < 10 μm max.
0,7 μm moyenne.
- **Surface spécifique** : 10 m^2/g
- **Abrasivité** : 4 mg

4.2.2. Utilisation pour la fabrication des plastiques et caoutchoucs

Des normes françaises (NF T 45005, NF T 45008) précisent les caractéristiques que doivent remplir les charges dans ces domaines.

En fonction de la qualité des plastiques, différentes charges carbonatées sont utilisées :

MASTICS :

- **Blancheur** (sur produit sec) : 85 à 90 %,
- **Répartition granulométrique** : 99,5 % < 44 μm
10 % < 1 μm max.
5 à 7 μm moyenne.
- **Prise d'huile** : 14 g/100g de poudre
- **Prise de D.O.P. (Dioctylphtalate)** : 17 g/100 g de poudre

PVC :

- **Blancheur** (sur produit sec) : 85 à 95 %,
- **Blancheur** (sur produit + D.O.P.) : 36 à 40 %,
- **Indice de jaune** (jaunicité) : 1,5 à 4,5
- **Répartition granulométrique** : 97 % < 25 μm
20 à 50 % < 2 μm max.
2 à 6 μm moyenne.
- **Prise d'huile** : 14 à 18 g/100g de poudre
- **Prise de D.O.P.** : 17 à 25 g/100 g de poudre

THERMOPLASTIQUES (charges haut de gamme) :

- Produits conditionnés par traitement de surface à l'acide stéarique.
- **Blancheur** (sur produit sec) : 93 à 96 %,
- **Indice de jaune** (jaunicité) : 1,5 à 4,5
- **Répartition granulométrique** : 90 % < 2 μm
0,7 μm moyenne.

4.2.3. Utilisation pour la fabrication des peintures

Bien que les normes soient différentes (T 31105 pour la calcite et T 37106 pour le PCC), les spécifications pour la peinture sont globalement les mêmes que pour les plastiques :

- **Blancheur** (sur produit sec) : 85 à 95 %,
- **Blancheur** (sur produit + D.O.P.) : 36 à 40 %,
- **Indice de jaune** (jaunicité) : 1,5 à 4,5
- **Répartition granulométrique** : 97 % < 25 μ m
20 à 50 % < 2 μ m max.
2 à 6 μ m moyenne.
- **Prise d'huile** : 14 à 18 g/100g de poudre
- **Prise de D.O.P.** : 17 à 25 g/100 g de poudre

PEINTURES HAUT DE GAMME :

- **Produits conditionnés par traitement de surface à l'acide stéarique**
- **Blancheur** (sur produit sec) : 93 à 96 %,
- **Indice de jaune** (jaunicité) : 1,5 à 4,5
- **Répartition granulométrique** : 90 % < 2 μ m
0,7 μ m moyenne.

4.2.4. Utilisation pour l'industrie pharmaceutique

Les contrôles figurants dans la monographie "Carbonate de Calcium" de la pharmacopée française X^{ème} édition (janv. 1989) sont les suivants :

- poudre blanche, inodore, pratiquement insoluble dans l'eau ;
- teneur en CaCO_3 : $\geq 98,5$ % ;
- insolubles dans l'acide acétique : $\leq 0,20$ % ;
- chlorures : ≤ 330 ppm ;
- sulfates : ≤ 2500 ppm ;
- arsenic : ≤ 4 ppm ;
- baryum : ≤ 200 ppm ;
- fer : ≤ 200 ppm ;
- magnésium et métaux alcalins : $\leq 1,5$ % ;
- métaux lourds : ≤ 20 ppm ;
- perte à 105°C : $\leq 2,0$ %.

5. MODES DE TRAITEMENT

5.1. FABRICATION DE CARBONATE DE CALCIUM BROYE

Les traitements des calcaires après extraction, concassage, broyage et criblage varient en fonction de la qualité du matériau et de l'utilisation envisagée.

Pour la fabrication de charges (plastiques, papiers, peintures, pharmacie), les calcaires purs blancs font tout d'abord l'objet dans certains cas d'une sélection ou d'un lavage préalable du matériau concassé (exemple des calcaires marmoréens des Pyrénées orientales, pollués par des argiles rouges de karstification, qui sont lavées, et des marbres de Turquie qui sont triés et nettoyés manuellement).

Les charges sont ensuite préparées selon plusieurs procédés :

- **Broyage par voie sèche**, pour des granulométries comprises entre 0 et 20 μm . Ce broyage est effectué dans des broyeurs-sécheurs à cyclones ou dans des broyeurs à billes d'acier. La séparation granulométrique (sélection des fractions désirées et recyclage des refus) est essentiellement réalisée par des classificateurs dynamiques à air. Le stockage des poudres en silos nécessite une fluidisation permanente afin d'éviter le colmatage.
- **Broyage par voie humide** : plus adapté pour les carbonates de calcium crayeux, moins abrasifs, mais également utilisé pour les carbonates cristallins. La roche est broyée à 1 mm puis mise en suspension dans l'eau (pulpe à 75 % de solide), introduite dans des broyeurs-atriteurs à micro-billes et amenée à différentes granulométries (jusqu'à un diamètre médian d'environ 0,7 μm pour les charges papiers). Les suspensions résultant de ce broyage sont soit séchées par atomisation, soit stabilisées en suspension aqueuse (slurry) à 65 - 75 % de solides et commercialisées sous cette forme (pour l'industrie du papier essentiellement). La figure 6 présente un exemple de schéma de traitement. L'ensemble de ces opérations consomme une importante quantité d'énergie.

5.2. FABRICATION DE CARBONATE DE CALCIUM BROYE ET TRAITE

Les poudres ainsi obtenues et notamment celles qui sont destinées aux industries des peintures et des plastiques, peuvent recevoir des traitements de surface spécifiques, qui leur confèrent des propriétés particulières (hydrophobie par exemple, par liaisons avec des acides gras). La figure 7 présente un exemple de schéma de traitement.

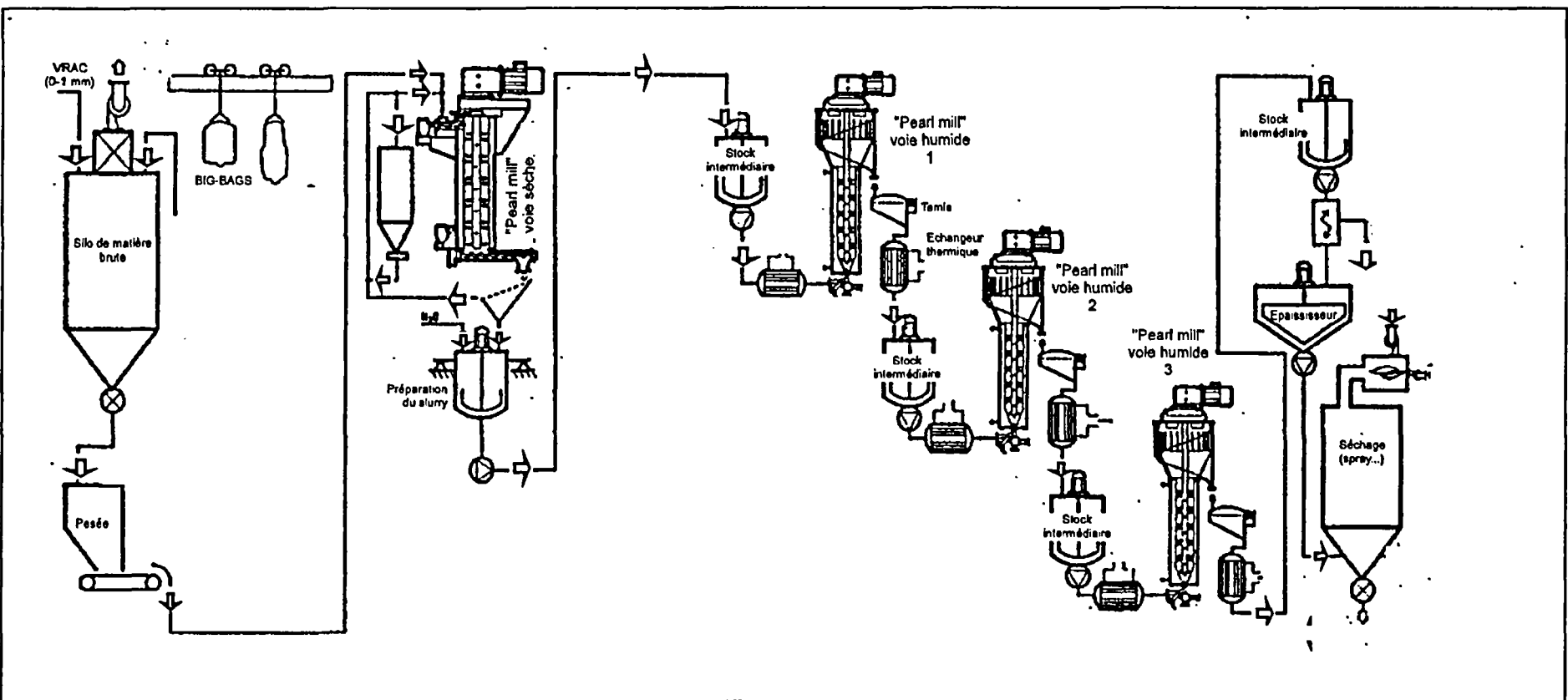


Fig. 6 . Schéma d'une usine de broyage pour la production de slurry et de poudres (d'après un schéma de la société suisse Arbeva Engineering AG).

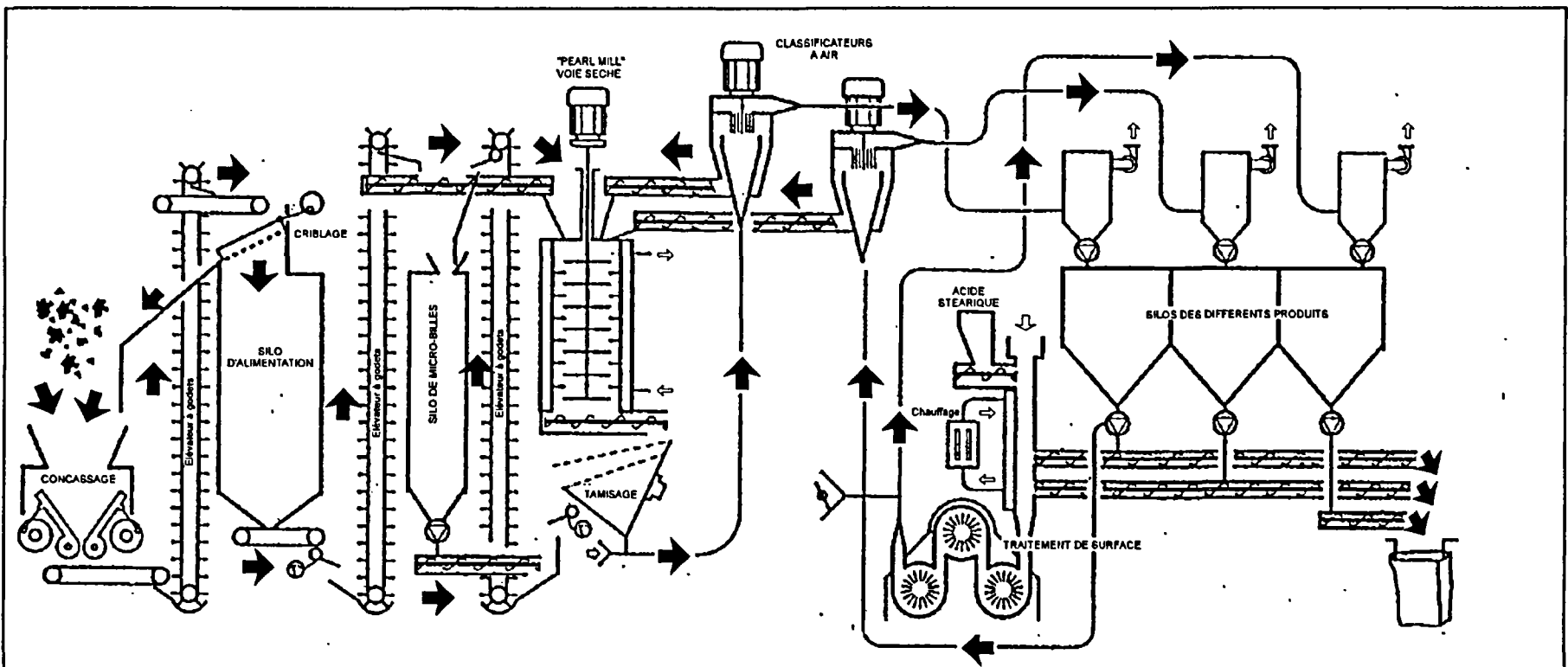


Fig. 7 . Schéma de traitement pour la production de carbonate de calcium traité (d'après un schéma de la société suisse Arbeva Engineering AG).

5.3. FABRICATION CARBONATE DE CALCIUM PRECIPITE

Le procédé le plus employé pour la fabrication de CCP consiste à faire réagir du lait de chaux hydraté, Ca(OH)_2 avec du gaz carbonique (dioxyde de carbone) pour précipiter de l'aragonite (cristaux en aiguilles, aciculaires) ou de la calcite (cristaux de forme plus massive ou plate). La granulométrie du produit peut être contrôlée précisément, entre 0,7 et 5 μm . Le calcaire de départ n'a pas besoin d'être très blanc, mais il doit en revanche être relativement pur, exempt en particulier de fer et de manganèse. La figure 8 présente un schéma de traitement d'une unité de fabrication de CCP.

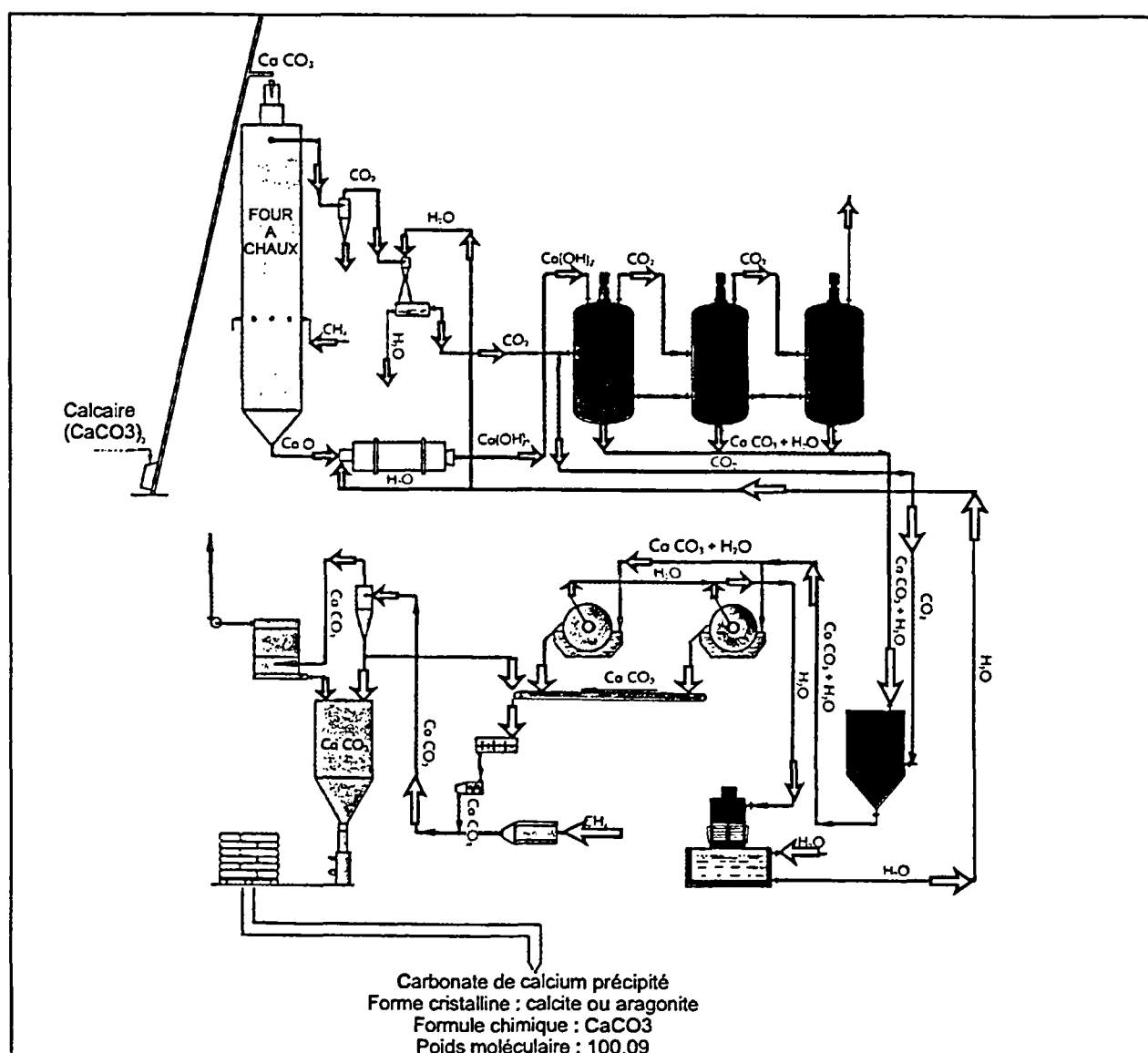


Fig. 8 - Schéma de fabrication de Carbonate de Calcium Précipité (d'après un schéma de la société italienne Societa Impianti Calce Srl.).

6. PRODUITS DE SUBSTITUTION

Les charges minérales autres que les carbonates de calcium utilisées dans l'industrie sont le kaolin, le talc, la dolomie, la silice et la silice hydratée précipitée, l'amiante, le sulfate de baryum, le feldspath, le mica, la perlite, la wollastonite, la vermiculite, etc.

6.1. UTILISATION EN PAPETERIE

Dans le domaine des charges pour le papier (charge et couchage), le carbonate de calcium prend progressivement le pas sur le kaolin, en raison d'une meilleure blancheur, d'une meilleure rhéologie des pulpes concentrées (à teneur en eau égale, la pulpe de calcite coule mieux) et d'un prix inférieur. Cette tendance se développe à mesure que les unités de fabrication passent de la voie acide aux procédés neutres ou basiques.

Il faut cependant relativiser ce phénomène pour les raisons suivantes :

- dans certain cas, généralement pour des raisons de disponibilité locale, le talc ou le kaolin sont préférés au carbonate de calcium ;
- pour des raisons techniques, il n'est pas possible que la teneur en carbonate de calcium de la "sauce" de couchage dépasse 50 % ; les autres constituants minéraux (kaolin, talc, oxyde de titane, etc.) ont une fonction précise qui s'oppose souvent à leur suppression totale (pouvoir couvrant, "pitch control", blancheur élevée du titane, etc.). Par exemple, une faible brillance du papier due à l'utilisation de carbonate de calcium peut être compensée par l'ajout d'argile très fine en provenance du Brésil ou des USA.

6.2. UTILISATION POUR LE PLASTIQUE

Le carbonate de calcium, en particulier le calcaire broyé, est la charge minérale la plus utilisée dans certains plastiques. Cependant, il ne constitue pas une charge renforçante, au contraire des minéraux fibreux ou lamellaires.

6.3. UTILISATION POUR LES PEINTURES

Le carbonate de calcium est également très utilisé dans l'industrie de la peinture. Contrairement aux autres charges, il présente cependant l'inconvénient de réagir dans les milieux acides.

BIBLIOGRAPHIE

BROWN H.J. (1994) - Geology, genesis and mining of high brightness, high purity limestone deposits at Plüss-Staufer (California) Inc. Lucerne Valley California operation, Society for mining, metallurgy and exploration, Inc. Annual Meeting, 14 - 17 Février 1994.

COUBES L. (1970) - Estimation des probabilités de gisement de calcaires marbriers sur les terrains domaniaux des communes de Vingrau, Opoul et Tautavel (Pyrénées Orientales). Rap. BRGM 70 SGN 281 LRO.

DEBERNARDI A. (1990) - Etude du marché français des charges minérales pour peintures, caoutchoucs et plastiques. Rap. BRGM DAM/PM/RMI 90 CR 200.

EUROPEAN COMMISSION (1995) - European Minerals Yearbook. First Edition, prepared by Roskill Information Services Ltd.

GRES M. (1979) - Mémento substance utile (matériaux de carrière) : Calcaires et chaux industriels. Rap. BRGM 79 SGN 147 MTX

HARBEN P.W., BATES R.L. (1990) - Industrial Minerals Geology and World Deposits. Industrial Minerals Division, Metal Bulletin Plc., London.

MARTEAU P., GRES M. (1988) - Mémento roches et minéraux industriel : les calcaires, craies, marbres et produits dérivés à usage industriel et agricole. Rap. BRGM 88 SGN 355 GEO.

MOURON R. (1992) - Etude du marché des charges carbonatées en Europe (industrie des papiers, peintures, plastiques et caoutchoucs. Rap. BRGM R 35 668.

X (1978) - L'art de broyer ... du blanc chez OMYA à Orgon. Double Liaison Chimie Peinture, 1978, tome 25, n° 278, pp. 485-489.

X (1990) - Pharmacopée Française. CALCII CARBONAS Carbonate de Calcium X^{ème} Edition pp14, VII.1.1 et VII.2.1.

Articles parus dans "Industrial Minerals"

BRISTOW C. (06/1995) - An introduction to the evaluation of mineral filler deposits.

FATTAH H. (02/1995) - North American GCC ; the finer, brighter side of life.

Dr GOODMAN R. (02/1995) - Surface modification of mineral fillers

GRIFFITHS J.B. (1988) - Raw materials for pigments, fillers & extenders.

GRIFFITHS J., al. (1991) - Mineral fillers in polymers ; a special review.

LASKARIDIS K. (04/1995) - Greek white calcitic marbles. Examination and appraisal for industry.

LOUGHBROUGH R. (12/1992) - North American paper industry ; showing the strain.

LOUGHBROUGH R. (08/1993) - European paint ; coloured by environmental issues.

McCONNELL D. (04/1988) - Mineral in paper ; a quality paradox.

O'DRISCOLL M. (02/1988) - Minerals in adhesives and sealants ; solving a sticky problem.

O'DRISCOLL M. (09/1990) - Fine carbonate fillers ; PCC breaks ground in paper.

O'DRISCOLL M. (04/1993) - Minerals in European plastics ; polypropylene in the driving seat.

O'DRISCOLL M. (12/1994) - Plastic compounding ; where mineral meets polymer.

ROBBINS J. (09/1985) - UK cosmetics ; make-up minerals.

RUSSELL A. (08/1988) - Minerals in pharmaceuticals ; the key is quality assurance.

Dr SCHOBBER W. (10/1989) - Precipitated calcium carbonate ; a quiet market expects excellence.

SMITH M. (08/1981) - Microfine minerals ; new chalk whiting capacity at Driffield.

VIDAL J.R. (11/1994) - CaCO₃ fillers ; market trends and developments.

LISTE DES FIGURES

- Fig. 1 - Localisation et production des usines de carbonate de calcium en France.
- Fig. 2 - Coupe stratigraphique de la nappe des Corbières orientales (Pyrénées-Orientales).
- Fig. 3 - Evolution de la consommation de charge pour le papier en Europe entre 1970 et 1990 en millions de tonnes (in industrial Minerals, Avril 1988).
- Fig. 4 - Localisation des principales usines de fabrication de calcaires blancs pour charges aux USA.
- Fig. 5 - Carte schématique de la partie nord des montagnes de San Bernardino et de la zone de Lucerne Valley (d'après H.J. Brown, 1994).
- Fig. 6 - Schéma d'une usine de broyage pour la production de slurry et de poudres (d'après un schéma de la société suisse Arbeva Engineering AG).
- Fig. 7 - Schéma de traitement pour la production de carbonate de calcium traité (d'après un schéma de la société suisse Arbeva Engineering AG).
- Fig. 8 - Schéma de fabrication de carbonate de calcium précipité (d'après un schéma de la société italienne Societa Impianti Calce Srl.).

LISTE DES TABLEAUX

- Tabl. 1 - Producteurs français de carbonates pour charges.
- Tabl. 2 - Principales importations et exportations de craie broyée en 1994 (Extraits des Statistiques du Commerce Extérieur de la France).
- Tabl. 3 - Estimation de la consommation 1989 de charges calcaires par secteurs d'activité (étude BRGM).
- Tabl. 4 - Prix d'achats estimés de certains carbonates de calcium broyé.
- Tabl. 5 - Estimation de la consommation de carbonate de calcium pour le couchage du papier en 1991 (Etude de marché BRGM, juin 1992).

