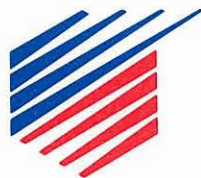




Mémento roches et minéraux industriels

Les carbonates et sulfates de sodium

**Décembre 1992
R 36299**



**Ministère de l'Industrie et du
Commerce extérieur**

**Étude réalisée dans le cadre des
actions de Service public du BRGM**



Mémento roches et minéraux industriels

Les carbonates et sulfates de sodium

B. BOURGUEIL

**Décembre 1992
R 36299**



Ministère de l'Industrie et du
Commerce extérieur

Étude réalisée dans le cadre des
actions de Service public du BRGM

BRGM
SERVICE GEOLOGIQUE NATIONAL

Département Géologie

B.P. 6009 - 45060 Orléans Cedex 02
France - Tél : (33) 38 64 34 34

LES CARBONATES ET SULFATES DE SODIUM

RESUME

Les carbonates et sulfates de sodium sont des substances alcalines très solubles dans l'eau. Certaines mers fermées et lacs en relation avec des terrains d'origine le plus souvent volcaniques, peuvent en contenir des quantités notables. Sous climat aride, ces solutions salines se concentrent, précipitent et donnent naissance à des couches "d'évaporites" pouvant atteindre plusieurs mètres.

Ces conditions se trouvent rarement réunies et les carbonates et sulfates de sodium sont peu courants dans la nature. Ils sont exploités à partir de saumures naturelles (lacs et lagunes temporaires de Californie, du Turkmenistan, du Kenya, de Tanzanie...) ou de dépôts fossiles rencontrés par exemple dans les terrains d'âge tertiaire des U.S.A, d'Espagne...

La rareté relative des produits naturels a entraîné une importante production d'origine synthétique qui concerne les 2/3 de la production de carbonate et environ la moitié de celle du sulfate de sodium en soulignant toutefois que cette dernière substance est un sous-produit dérivé de nombreuses autres industries.

Le carbonate de sodium (32 millions de tonnes de production mondiale en 1991) et le sulfate de sodium (5 millions de tonnes durant la même année) sont des matières premières qui interviennent dans la fabrication du verre, du papier, des détergents, des colorants et dans l'industrie chimique.

En 1991 et 1992, la récession économique alliée à la faiblesse du taux de change de l'U.S. dollar créent des tensions sur le marché international entre produits naturels et produits de synthèse (les carbonates de sodium naturels des U.S.A viennent concurrencer les produits synthétiques européens sur leur propre marché) entraînant une restructuration de la profession.

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|----|
| 1 - LES CARBONATES ET SULFATES DE SODIUM..... | 4 |
| 1.1 - Généralités..... | 4 |
| 1.2 - Conditions de dépôts | 4 |
| 2 - LES CARBONATES DE SODIUM | 5 |
| 2.1 - Description minéralogique et physique..... | 5 |
| 2.2 - Origine naturelle | 6 |
| 2.2.1 - Conditions de dépôts et gisements actuels..... | 6 |
| 2.2.2 - Gisements fossiles | 12 |
| 2.2.3 - Méthodes d'extraction des produits naturels | 13 |
| 2.3 - Origine synthétique | 13 |
| 2.4 - Production Industrielle | 14 |
| 2.4.1 - Production mondiale..... | 15 |
| 2.4.2 - Production européenne | 17 |
| 2.4.3 - Production française..... | 17 |
| 2.5 - Utilisations..... | 18 |
| 2.6 - Prix | 19 |
| 2.7 - Produits de substitution | 19 |
| 3 - LES SULFATES DE SODIUM..... | 21 |
| 3.1 - Principales espèces minérales | 21 |
| 3.2 - Description minéralogique et physique..... | 21 |
| 3.3 - Origine naturelle | 22 |
| 3.3.1 - Conditions de dépôts et gisements actuels..... | 22 |
| 3.3.2 - Gisements fossiles | 26 |
| 3.3.3 - Méthodes d'extraction des produits naturels | 27 |
| 3.4 - Origine synthétique | 32 |
| 3.5 - Utilisations..... | 32 |
| 3.6 - Production industrielle..... | 33 |
| 3.6.1 - Production mondiale..... | 33 |
| 3.6.2 - Production européenne | 37 |
| 3.6.3 - Production française..... | 37 |
| 3.7 - Prix | 38 |
| 3.8 - Produits de substitution | 38 |
| 4 - BIBLIOGRAPHIE.. | 39 |

1- LES CARBONATES ET SULFATES DE SODIUM

1.1 - GENERALITES

Les carbonates et sulfates de sodium (Na_2CO_3 et Na_2SO_4) ont en commun :

- le métal alcalin sodium.
- des minéraux - comme la hanksite - qui sont à la fois des carbonates et sulfates de sodium.
- une très grande solubilité dans l'eau. Cette caractéristique les classe tous les deux dans la catégorie des "évaporites".

1.2 - CONDITIONS DE DEPOTS

Les carbonates et les sulfates de sodium sont liés aux activités volcaniques (laves, fumerolles, sources chaudes...).

Leur concentration dans les eaux de mer de salinité moyenne, est faible, ce qui explique qu'ils ne sont pas extraits des évaporites d'origine marine. On les rencontre par contre dans les évaporites de certains lacs temporaires ou disparus des zones arides :

- lacs Natron (Tanzanie), Magadi (Kenya), Tchad...
- lacs d'Amérique (évaporites du Nevada, de Californie, du Chili...).
- golfe Kara-Bogaz de la partie orientale de la mer Caspienne etc...

Ces lacs sont alimentés par des eaux de pluie et de rivières qui lessivent des roches d'origines très variées et leur salinité reflète l'environnement géologique. Ensuite le processus de concentration et de dépôts est lié au piègeage des eaux dans une dépression fermée sous un climat aride. Souvent ces eaux subissent une préconcentration par suite de la précipitation de Ca CO_3 dans les sols, ce qui entraîne une prédominance du cation Na^+ dans les saumures (en relation avec les anions SO_4^{--} et Cl^-).

K. Krauskopf (1967) dans son ouvrage "*Introduction to geochemistry*" donne une bonne illustration des importantes variations dans la composition chimique de ces lacs continentaux en prenant l'exemple des bassins désertiques américains du Nevada et du nord-Chili :

| en % | NaCl | Na_2SO_4 | Na_2CO_3 | HNaCO ₃ | MgSO_4 | NaNO_3 |
|----------------------------|-------|--------------------------|--------------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| Osobb Valley (Nevada) | 96,49 | 1,91 | 0,96 | --- | --- | --- |
| Percy (Nevada) | 0,74 | 46,27 | --- | --- | 48,28 | --- |
| Antelope Valley (Nevada) | 24,51 | 33,31 | 25,95 | 14,35 | --- | --- |
| Black-Rock Desert (Nevada) | 18,47 | 27,55 | 52,10 | --- | --- | --- |
| Humboldt Lake (Nevada) | 20,88 | 49,67 | 7,02 | 11,13 | --- | --- |
| Northern Chile | 27,55 | 2,13 | --- | --- | 0,15 | 61,97 |

2 - LES CARBONATES DE SODIUM (Na₂CO₃)

Les carbonates de sodium ou "soude du commerce" ("soda ash" des anglo-saxons) sont des matières premières indispensables à la fabrication du verre, du papier, des détergents et à l'industrie chimique en général. On les utilise également en métallurgie (affinage de l'alumine) et dans l'industrie textile. On connaît leur utilisation dans des teintures, préparation d'émaux, cristaux de soude, adoucisseurs d'eau, bicarbonate de soude...

Les solutions de carbonate de sodium qui sont fortement alcalines, ont aussi tendance à remplacer dans l'industrie la "soude caustique" (NaOH) plus coûteuse.

Les carbonates de sodium sont d'origine soit synthétique, soit naturelle.

2.1 - DESCRIPTION MINÉRALOGIQUE

Les carbonates de sodium existent sous plusieurs formes :

Le natron : Na₂CO₃, 10 H₂O et sa variété monohydratée, la **thermonatrite** (Na₂CO₃, H₂O).

Le natron cristallise dans le système monoclinique. Sa dureté varie de 1 à 1,5. Sa densité est de 1,47 (2,25 pour la thermonatrite).

Le natron est très soluble dans l'eau ; il devient efflorescent à l'air sec et donne la thermonatrite (avec une seule molécule d'eau). Il fond facilement en dégageant beaucoup d'eau. Il fait effervescence sous l'action des acides.

Le natron et la thermonatrite se trouvent dans les dépôts d'évaporation de certains lacs salés.

Le trona (Urao) : Na₂CO₃, NaHCO₃, 2 H₂O.

Le trona cristallise dans le système monoclinique. Sa dureté est de 2,5 à 3. Sa densité est comprise entre 2,11 et 2,14. Il fond facilement en dégageant H₂O et CO₂ et donne Na₂CO₃ (le trona pur donne 70 % de natron). Sa saveur est salée. Il est très soluble dans l'eau et se trouve dans certains dépôts d'évaporation de lacs salés. Il fait effervescence sous l'action des acides.

Espèce voisine : **hanskite** : 4 Na₂CO₃, K₂SO₄, 17Na₂SO₄, 2 NaCl.

La hanskite cristallise dans le système hexagonal. Sa dureté est de 3 à 3,5. Sa densité est de 2,57. La hanskite est fusible, soluble dans l'eau et fait une faible effervescence aux acides dilués.

La **nahcolite** (NaHCO₃) est souvent associée au trona. C'est un minéral monoclinique de dureté 2,5 et de densité 2,2.

La **gaylussite** : CaCO₃, Na₂CO₃, 5 H₂O.

La gaylussite cristallise dans le système monoclinique. Sa dureté est de 2,5 à 3. Sa densité est de 1,99.

Elle fond aisément, fait effervescence aux acides ; elle est partiellement soluble dans l'eau. Elle fait lentement efflorescence dans l'air sec et s'altère en calcite. C'est une forme assez rare que l'on trouve dans les dépôts de certains lacs sodiques en association avec le natron et la thermonatrite.

Une espèce voisine, la **northypite** (Mg CO_3 , Na_2CO_3 , Na Cl) est cubique. Elle a de fréquentes inclusions orientées d'argile. Sa dureté est de 3,5 à 4 et sa densité de 2,38.

2.2 - ORIGINE NATURELLE

Autrefois les soudes naturelles étaient extraites des cendres de varechs.

2.2.1 - Conditions de dépôts et gisements actuels

L'exemple-type de lacs concentrant actuellement des carbonates de sodium est constitué par les lacs Natron en Tanzanie et Magadi au Kenya (*figure 1*).

Le lac Natron a une superficie de 980 km², il est situé dans une dépression fermée du rift africain. Son environnement volcanique est important : dépôts volcano-sédimentaires, basaltes, trachytes, andésites... Ce volcanisme est encore actif (éruptions du Lengai) et le lac est entouré de lagons alimentés par des sources chaudes ou tièdes (*figure 2*). Le lac et son bassin versant se trouvent sous un climat de type aride (précipitations inférieures à 250 mm/an ; évaporation de 2 000 mm/an environ). Durant la saison sèche une croûte de sel de 0,30 m d'épaisseur se développe sur les surfaces abandonnées par le lac. La croûte est composée essentiellement de trona, halite et thermonatrite.

Ces évaporites se développent à partir de saumures très basiques (pH compris entre 9,8 et 10,8). Les cations des saumures en provenance des lagons, sont constitués à 98 % par le sodium.

Dans les sédiments du lac se trouvent également de la gaylussite (Na_2CO_3 , Ca CO_3 , $5\text{H}_2\text{O}$) et de la pirssonite (Na_2CO_3 , CaCO_3 , $2\text{H}_2\text{O}$).

Le lac Magadi au Kenya se trouve également dans une dépression fermée du rift Est-africain (*figures 1 et 3*) au climat aride. Son environnement géologique est aussi composé de roches volcaniques et de sources thermales (*figure 3*). En saison sèche le lac se réduit à quelques mares contenant des saumures, le reste étant occupé par les dépôts de trona.

Les recherches engagées sur ce dépôt évaporitique ont montré que le trona et les sels l'accompagnant se développaient sur 30 m d'épaisseur environ (*figure 4*) permettant ainsi une extraction industrielle par Magadi Soda Company qui calcine le trona pour obtenir du carbonate de sodium, celui-ci contenant 1 % de fluorure de sodium.

Le Mexique extrait du trona des saumures du lac Texcoco près de Mexico.

Aux U.S.A. les saumures du lac Searles (Californie) sont également exploitées par Keer Mc Gee Chemical Corp.. Une extraction similaire mais de plus petite envergure est menée au lac Owens (Californie) (*figure 5*).

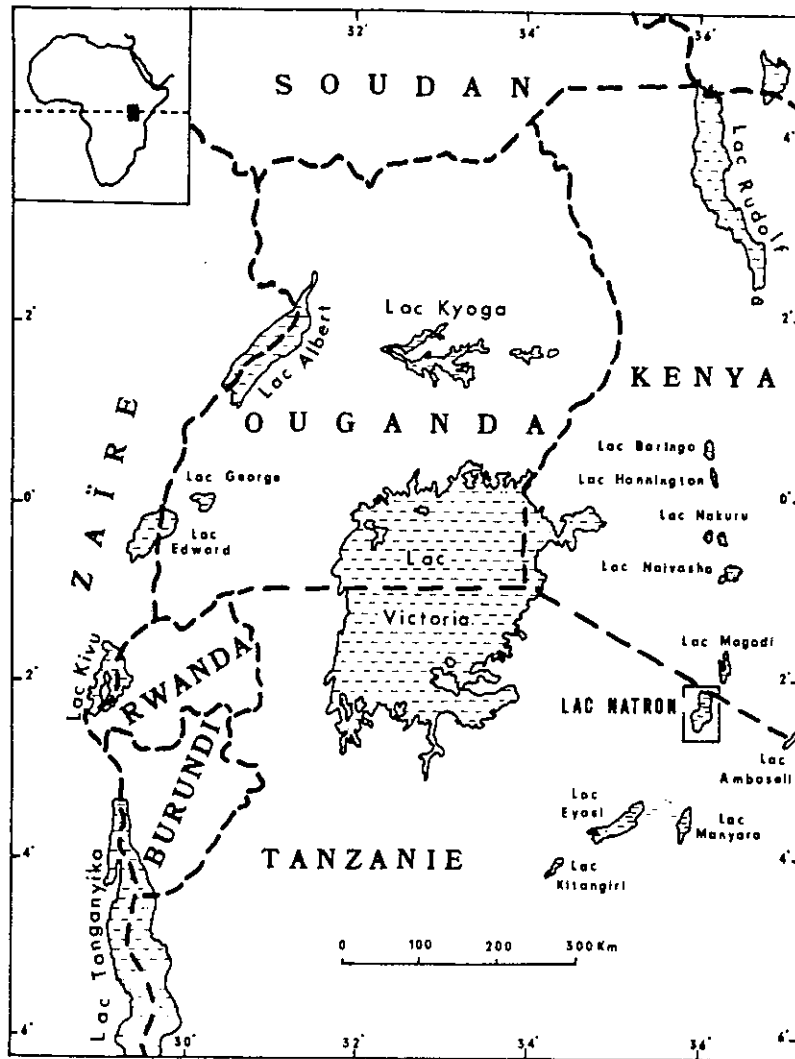


Figure 1 - Carte de situation des lacs Natron et Magadi dans le rift "Est Africain"

(in "Sciences géologiques" Mémoire 76, 1984)

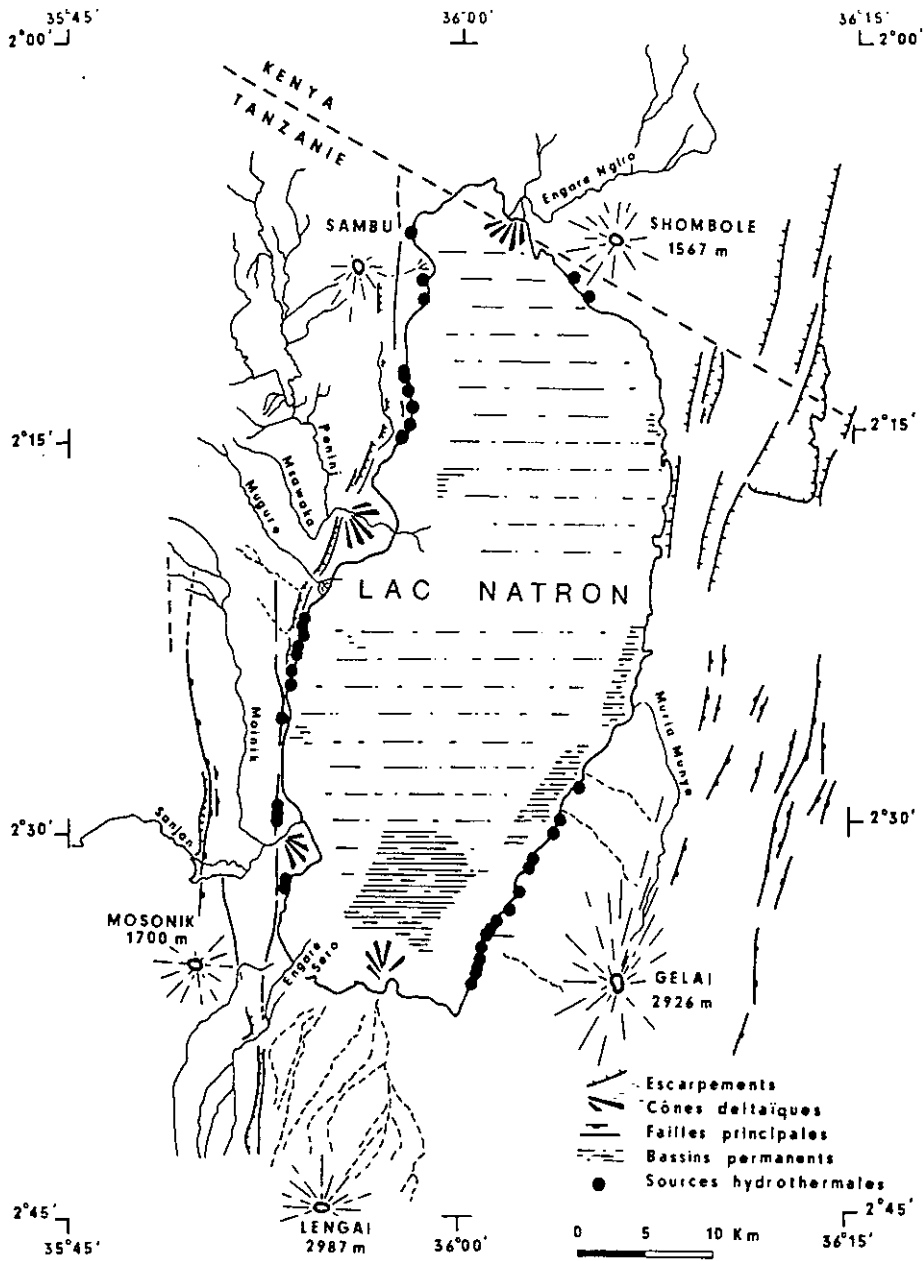


Figure 2 - Bassin versant du lac Natron (Tanzanie)

(in "Sciences Géologiques" Mémoire n°76, 1984)

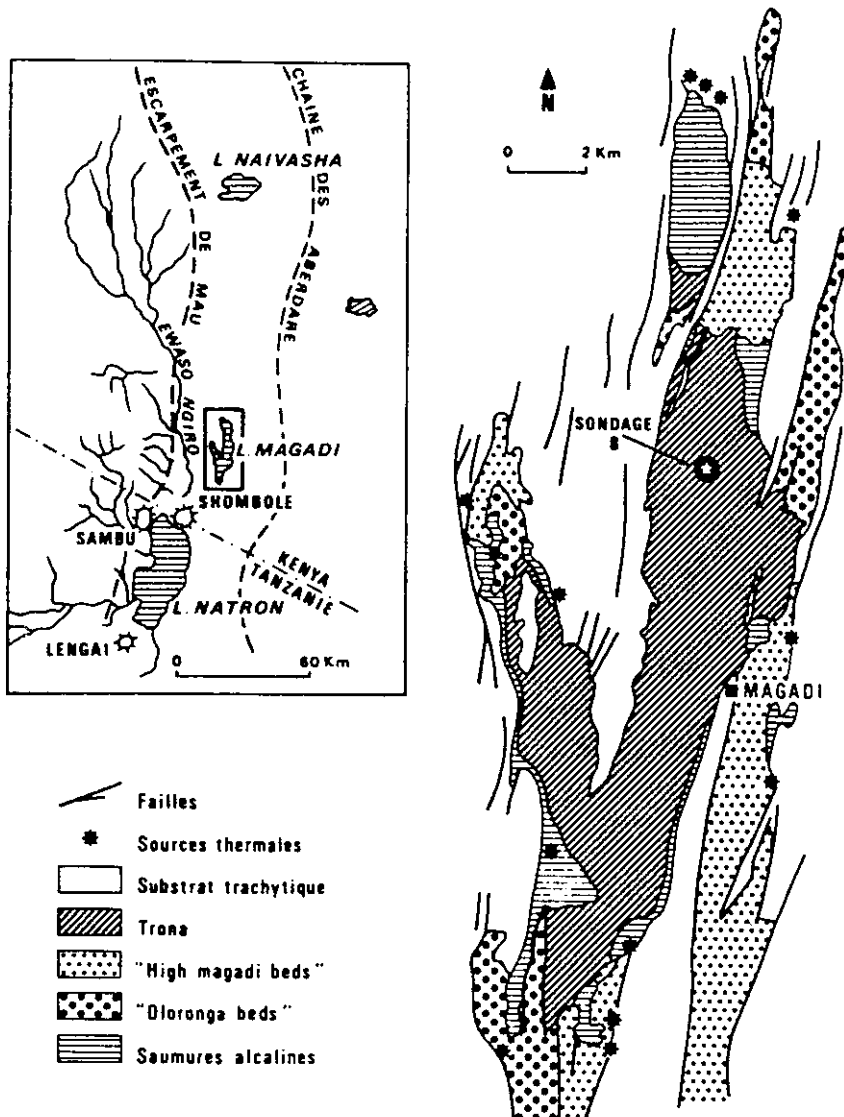


Figure 3 - Carte de situation et esquisse géologique des environnements du lac Magadi, d'après Eugster (1980)

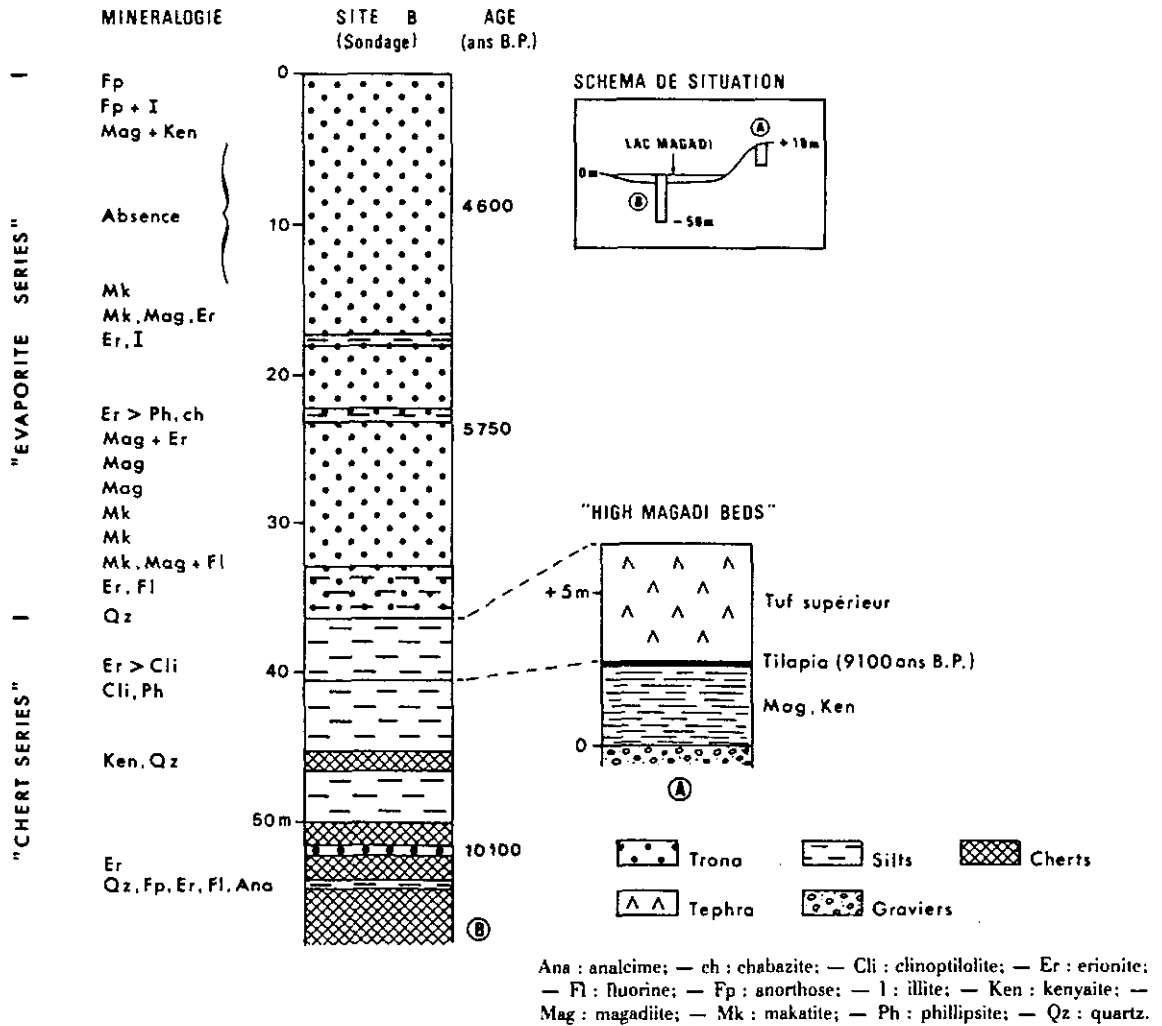


Figure 4 - Coupe des "High Magadi Beds" et du sondage au site B, lac Magadi, Kenya. Corrélations et minéralogie de la phase insoluble, d'après Hay (1968), Eugster (1969), Sheppard et *alt.* (1970)

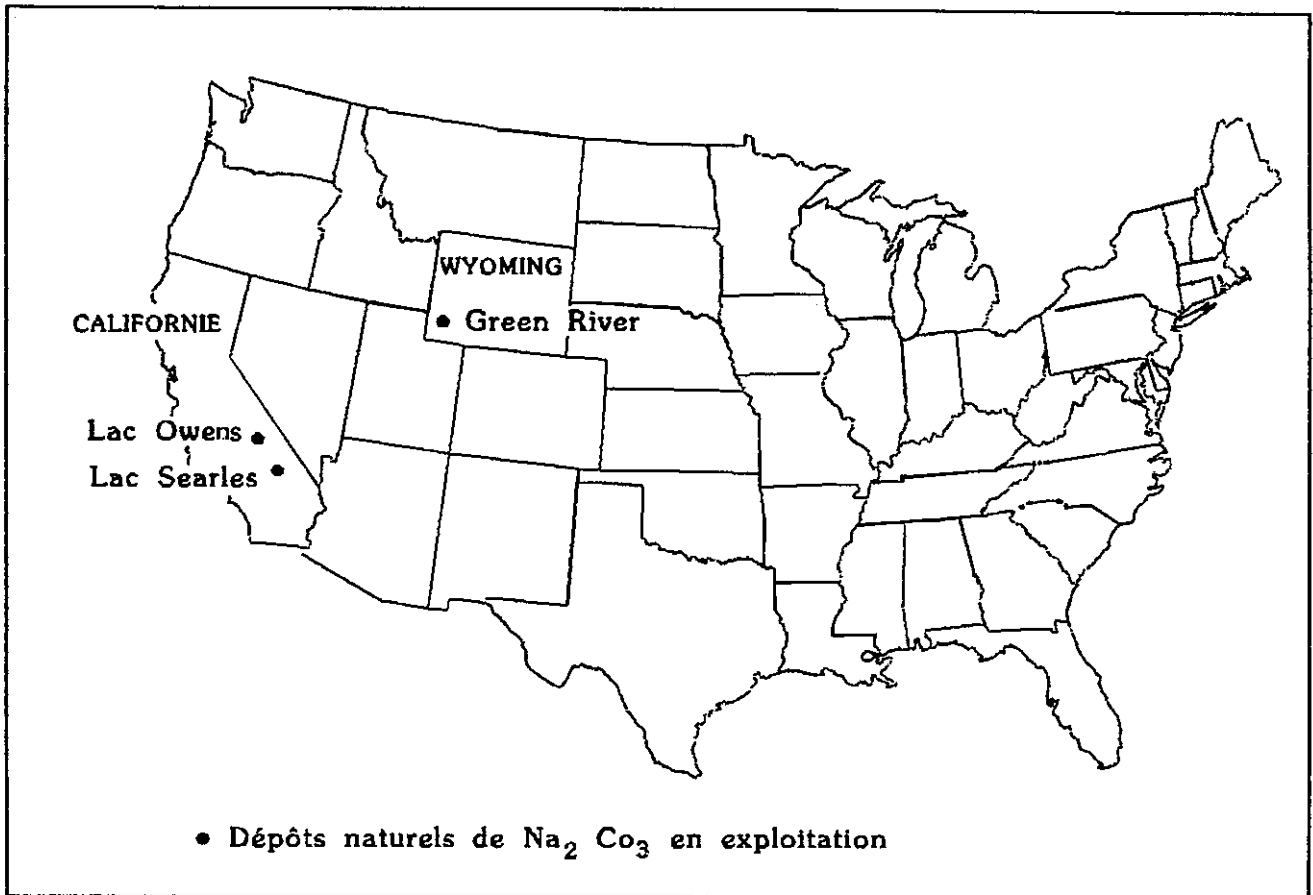


Figure 5 - Position des exploitations de carbonate de sodium naturel aux U.S.A

On trouve des lacs salés en zone aride dans l'Altaï, en Sibérie orientale et au Kazakhstan. Par exemple le groupe des lacs Tanatar et Petukhovskie contiennent des saumures et des sédiments (vases, sables) renfermant 6 à 14 % de Na_2CO_3 .

Des indices de dépôts de carbonates de sodium existeraient dans les terrains du Permien supérieur à l'ouest des monts Timan et dans la presqu'île de Kanin (de part et d'autre du cercle polaire au nord-est de Moscou). Les formations continentales et volcano-sédimentaires du Tertiaire (Miocène/Pliocène) de Géorgie possèdent également des indices.

2.2.2 - Gisements fossiles

Gisement du Wyoming (USA)

Découvert fortuitement par un sondage pétrolier en 1938, le gisement de trona du Wyoming est le plus important connu au monde.

Il se trouve à Green River dans le sud-ouest de l'état du Wyoming entre 120 et 1 050 m de profondeur.

Le trona est lié aux terrains dénommés "Wilkins Peak" à l'intérieur de la formation de "Green River" (Eocène). Il s'agit de sédiments déposés dans un lac (lac de Gosiute) montrant une succession de marnes, argiles vertes, cendres volcaniques, lits minces de schistes bitumineux et couches évaporitiques de trona pur et de trona avec halite.

On dénombre 42 lits de trona dont 11 de plus de 2 m d'épaisseur et qui s'étendent sur plus de 250 km². 5 000 Mt ont été recensés (1979) avec un pourcentage de 90 % de trona, certaines couches atteignent 93 et même 97 % (l'impureté principale est alors l'argile). Mais les réserves sont beaucoup plus fortes car la formation de Green River s'étend sur 2 600 km² et on cite des réserves de l'ordre de 50 billions de tonnes.

Deux couches sont exploitées dans les mines de Big Island à 40 km au nord-ouest de la ville de Green River (*figure 5*). L'extraction a lieu vers 250/260 m de profondeur. Il est à noter que ces mines sont grisouteuses (le méthane provient des schistes bitumineux).

L'origine de l'énorme accumulation de trona du lac Gosiute est à rechercher dans le lessivage continu des dépôts volcaniques, dans la présence de sources chaudes alcalines et par une concentration permanente de saumures piégées dans un milieu fermé, sous un climat aride...

Gisement de Turquie :

Un gisement de trona a été découvert en 1979 à Beypazari près d'Ankara et les réserves sont estimées à 200 Mt. Une usine est prévue pour fabriquer 750 000 t/an de Na_2CO_3 à partir du trona qui serait extrait d'une mine exploitée par le consortium CDF.international/Soframines/MDPA ingenierie/Teknomad. Mais la production qui devrait débuter en 1995, est revue à la baisse.

2.2.3 - Méthodes d'extraction des produits naturels

Dans les mines de Big Island (USA), l'extraction du trona se fait de manière classique par cavage suivant la méthode des "chambres et piliers" mais également par dissolution des veines de trona à l'aide de puits d'injection et de récupération de saumures. Cette technique est appliquée par FMC Corp. depuis 1981 qui met ainsi en oeuvre une vingtaine de puits d'injection et d'extraction.

Keer Mc Gee Chemical Corp. utilise les saumures du lac Searles en Californie. Le carbonate de sodium est obtenu par le procédé de "carbonatation directe" qui consiste à injecter du CO₂ dans la saumure puis à refroidir celle-ci pour obtenir la formation de cristaux de Na₂CO₃ qui sont filtrés et séchés. L'installation bénéficie de la récupération du CO₂ des gaz de combustion qui est introduit dans le cycle de carbonatation. De plus la compagnie obtient des sous-produits potassiques comme la glaserite (K₂SO₄) et du borax.

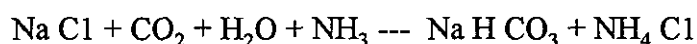
2.3 - ORIGINE SYNTHETIQUE

Les carbonates de sodium de synthèse ou "soude du commerce", sont produits industriellement par des procédés connus et éprouvés depuis longtemps. Leur fabrication donne lieu à des sous-produits réutilisables.

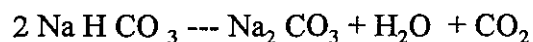
Procédé Solvay

Le belge Ernest Solvay (1838-1922) a mis au point entre 1861 et 1865, un procédé chimique de production industrielle qui a remplacé celui inventé par Leblanc en 1790* .

Ce procédé est le plus couramment utilisé. Il fait intervenir la réaction du chlorure de sodium (NaCl , sous forme solide ou de saumure) avec le carbonate acide d'ammonium (ou ses composants : gaz carbonique et ammoniac).



On obtient du chlorure d'ammonium dissous et du bicarbonate de sodium peu soluble qui se dépose et que l'on transforme en carbonate neutre en le calcinant suivant la réaction suivante :



L'ammoniac est récupéré en traitant le chlorure d'ammonium par de la chaux ; cette dernière ainsi que le CO₂ nécessaire à la réaction, sont obtenus par calcination du calcaire. Ca Cl₂ est un sous-produit de cette réaction.

Le calcaire (Ca CO₃) est donc utilisé comme matière première.

* Le procédé Leblanc était basé sur l'attaque du sel marin par l'acide sulfurique et la décomposition du sulfate obtenu par du charbon et du carbonate de calcium.

Le procédé Solvay connaît des variations de mise au point industrielle qui sont :

Le procédé japonais "Dual" ou "AC"

Le rendement du procédé Solvay est de 70 % en respectant la conversion du sel. Au Japon, le sel qui est importé, est relativement cher. Dans le procédé Dual un recyclage des saumures optimise la transformation du sel et permet des économies d'énergie.

Ce procédé qui utilise du sel sous forme solide, produit des chlorures d'ammonium employés comme fertilisants pour la production du riz en Asie. Les matières utilisées en dehors du sel, sont le dioxyde de carbone (CO_2) et l'ammoniaque (le calcaire n'est pas nécessaire).

Le procédé japonais Na

C'est un procédé développé par Asahi Glass pour diminuer la production annexe de chlorure d'ammonium tout en conservant l'avantage d'une haute conversion du sel. Le chlorure d'ammonium récupéré et non commercialisé est mis en réaction avec la chaux. Ce schéma de production entraîne une plus grande flexibilité dans la production de chlorures d'ammonium et de calcium. Les matières premières utilisées sont le sel sous forme solide, le calcaire et l'ammonium.

La haute concentration des sous-produits a deux avantages sur le procédé classique Solvay :

- 1 - La quantité de déchets est divisée par 2,5.
- 2 - Le chlorure de calcium est récupéré par une évaporation demandant moins d'investissement et d'énergie.

Carbonatation de la soude caustique

Ce procédé fait intervenir l'hydroxyde de sodium (Na OH) ou "soude caustique" que l'on carbonate pour obtenir Na_2CO_3 . Il était utilisé par de nombreux pays mais l'augmentation du prix de la soude caustique entraîne son abandon progressif.

2.4 - PRODUCTION INDUSTRIELLE

A l'inverse de beaucoup de substances minérales, la production industrielle de Na_2CO_3 a été d'origine synthétique.

Aux USA, par exemple, jusqu'en 1938, la production de Na_2CO_3 était uniquement assurée par 17 usines chimiques utilisant le procédé Solvay. A cette même époque eut lieu la découverte du gisement du Wyoming et une concurrence s'établit progressivement entre le produit naturel et le produit de synthèse. Il restait moins de 10 usines de synthèse en 1969, une seule en 1979 et cette dernière a fermé en 1986.

Si cette concurrence a tourné à l'avantage du produit naturel aux USA, les produits de synthèse résistent cependant dans le reste du monde. En effet, même avec des coûts

énergétiques et de matières premières importants, les produits de synthèse sont fabriqués à proximité de leur clientèle, ce qui amoindrit les coûts de distribution.

2.4.1 - Production mondiale

La production mondiale de Na_2CO_3 , toutes origines confondues, était de l'ordre de 34 Mt en 1988 et 31,6 Mt en 1990 et en 1991.

Cette production a bénéficié jusqu'en 1988, d'un taux de croissance annuel régulier. Après 1988, la production a diminué en raison des mauvaises conditions économiques accentuées par une demande plus faible de l'industrie du verre. Cette baisse accroît les tensions sur le marché international avec une recrudescence de la concurrence qui se traduit par une poussée des exportations de produits naturels américains en direction du marché européen, traditionnellement couvert par les produits synthétiques fabriqués sur place. Ce phénomène est illustré par la prise de contrôle en 1992, du 4^{ème} producteur américain de trona naturel par le 1^{er} producteur Solvay qui jusqu'à présent, fabriquait exclusivement du Na_2CO_3 synthétique.

Un groupe de 6 producteurs domine le marché :

| | Production 1991 |
|---|-----------------|
| - Solvay (Belgique) | 6 Mt/an |
| - FMC (USA) | 2,5 Mt/an |
| - Rhône-Poulenc (France) | 2,5 Mt/an |
| - General Chemical (USA) | 2,1 Mt/an |
| - Brunner Mond (G.B.) | 1,4 Mt/an |
| - Texas Gulf (Groupe Elf-Aquitaine, France) | 1,2 Mt/an |

Production mondiale de carbonate de sodium naturel

La production mondiale de carbonate de sodium naturel représente 27 % de la production totale. Elle est assurée à 94 % par les USA ; le Mexique et le Kenya se partagent le reste.

Aux USA, 5 producteurs exploitent le gisement du Wyoming à Big Island :

| | |
|---|------------------|
| - FMC Wyoming Corp. | (2,8 Mt en 1988) |
| - General Chemical (Soda ash) Partners | (2,2 Mt en 1988) |
| - Rhône Poulenc of Wyoming (Stauffer Chemical Co of Wyoming a été repris en 1962 par Rhône-Poulenc) | (1,9 Mt/en 1988) |
| - Tenneco Minerals Company | (1 Mt en 1988) |
| - TG Soda Ash Inc. (Texas Gulf.groupe Elf-Aquitaine) | (1,1 Mt en 1988) |

En 1992 le groupe Solvay, 1er producteur mondial, a racheté Tenneco Minerals Company.

Un autre producteur US de trona "Keer-Mc Gee Chemical Corp." a une usine de carbonate de sodium (1,3 Mt/an de capacité) qui fonctionne à partir des saumures naturelles du lac Searles en Californie.

L'évolution de la production de carbonate de sodium naturel des USA est détaillée dans le tableau suivant :

| | |
|------|--------------------------------------|
| 1974 | 3,6 Mt |
| 1975 | 3,9 Mt |
| 1976 | 4,7 Mt |
| 1977 | 5,6 Mt |
| 1988 | 9,6 Mt |
| 1990 | 9,16 Mt |
| 1991 | 9 Mt (pour une capacité de 9,95 Mt). |

La décroissance de la production des USA constatée ces dernières années, est due à la diminution de la consommation intérieure liée aux conditions économiques, bien que les exportations aient augmenté de 14 % durant la même période.

Les USA sont le 1er exportateur mondial (2,4 Mt exportés en 1988 et 2,7 Mt en 1991), ses produits entrent en compétition avec les produits synthétiques d'Europe de l'Ouest. La prise de contrôle de Tenneco Minerals par Solvay en 1992 illustre l'intérêt porté par les fabricants de Na_2CO_3 synthétique au produit naturel.

Les USA exportent vers 42 pays dont les principaux sont par ordre décroissant : Japon, Mexique, Corée du Sud, Vénézuéla, Indonésie, Brésil, Canada... Ces pays représentent 54 % des exportations U.S. D'une façon globale, l'Asie absorbe 40 % des exportations, l'Amérique du Sud 22 %, l'Amérique du Nord 14 %, l'Europe 13 %, l'Afrique 5 % et l'Océanie 3 %.

En 1990, à la suite des modifications apportées à la loi anti-dumping de l'Europe, les exportations des USA vers l'Europe ont bondi de 135 % entre 1990 (155 000 t) et 1991 (365 000 t). Ces exportations sont également favorisées par la faiblesse du taux de change du dollar (1US \$ = 5 francs français au 1er semestre 1992).

Le Kenya produit à travers Magadi Soda Company (filiale du groupe ICI*), 0,25 Mt de Na_2CO_3 naturel (production 1989 d'une usine tournant à 80 % de sa capacité) à partir des dépôts de trona du lac Magadi. En 1991 la production a été de 0,24 Mt.

Le Mexique extrait du Na_2CO_3 à partir des saumures du lac Texcoco (160 000 tonnes en 1990).

* ICI = Impérial Chemical Industries. ICI a vendu sa filiale en 1991 au groupe australien Penrice.

Le Tchad produit 4 à 5 000 tonnes/an en provenance du lac Tchad.

Un projet de production de carbonate de sodium naturel de 300.000 tonnes devrait se concrétiser en 1992 au Botswana avec la société "Soda ash Botswana" qui s'appuierait sur le marché sud-africain.

2.4.2 - Production européenne

La capacité de production de l'Europe de l'Ouest de carbonate de sodium est de 7,6 millions de tonnes d'origine uniquement synthétique.

Le groupe belge Solvay - 1er producteur mondial - contrôle 60 % de cette production avec ses usines implantées en Belgique, France, Allemagne, Autriche, Italie, Espagne et Portugal. Le groupe Solvay qui a récupéré son ancienne usine de Bernburg dans l'ex-R.D.A., a pris le contrôle en 1992 de "Tenneco Minerals Company" (dont 20% appartiennent au japonais "Asahi Glass"), un des exploitants du gisement du Wyoming.

2.4.3 - Production française

La production française de carbonate de sodium de synthèse s'établit actuellement autour de 1,7 Mt (1,56 Mt en 1974, 1,7 Mt en 1988).

Cette production est assurée par Solvay et Rhône-Poulenc.

Le groupe belge Solvay possède des usines à Tavaux (Jura) et Dombasle-sur-Meurthe (Meurthe-et-Moselle). A Tavaux, les matières premières proviennent de la carrière de Damparis ouverte dans les calcaires du Jurassique supérieur et du gisement de sel gemme du Trias à Poligny dont les saumures sont acheminées par conduite sur une trentaine de kilomètres jusqu'à l'usine.

La Société Rhône-Poulenc - 3ème producteur mondial derrière Solvay (Belgique) et FMC (USA) - produit 550 000 tonnes/an de carbonate de sodium dans son usine de la Madeleine située près de Nancy. Sa filiale "Compagnie industrielle et minière" (CIM) créée en 1975, exploite dans sa carrière de Pagny-sur-Meuse 900 000 t/an de calcaires à 98,5 % de CaCO_3 qui sont concassés puis calcinés pour fabriquer Na_2CO_3 . Depuis 1962, Rhône-Poulenc par l'intermédiaire de "Stauffer Chemicals Company", exploite le gisement du Wyoming (capacité de 1,95 Mt).

En reprenant "Texas Gulf" en 1981, le groupe français Elf-Aquitaine est également devenu un exploitant du gisement du Wyoming.

2.5 - UTILISATIONS

L'utilisation des carbonates de sodium évolue peu. Seules les proportions varient en fonction des facteurs économiques mondiaux et nationaux. Ainsi le principal débouché de ce produit demeure l'industrie du verre malgré une diminution sensible due à la concurrence sur les emballages et au recyclage de la matière première.

| | 1985 | | 1988 | 1991 |
|---------------------------------------|------|------|--------|------|
| | CEE | USA | USA | USA |
| Industrie du verre | 65 % | 50 % | 52,2 % | 48 % |
| Industrie chimique | 20 % | 20 % | 22,3 % | 24 % |
| Industrie des détergents | | 9 % | 11 % | 13 % |
| Métallurgie | 5 % | | | |
| Désulfurisation des gaz de combustion | | | 3,1 % | 3 % |
| Industrie papetière | | | 1,7 % | |
| Traitement des eaux | | | 1,7 % | |

Industrie du verre. La soude est un fondant qui permet d'abaisser le point de fusion des sables siliceux ; elle entre pour 12 à 16 % dans la composition du verre suivant la qualité recherchée (le sulfate de sodium qui intervient dans la réaction et la coloration du verre, entre dans la composition pour moins de 1 %)

Le tableau précédent montre que malgré une baisse, environ la moitié de la production va vers cette industrie. Cette baisse est due à la concurrence des emballages plastiques et métalliques (aux USA en particulier) et à la croissance du recyclage du verre qui freine les achats de matières premières (surtout en Europe).

Industrie chimique. La part relative prise par l'industrie chimique augmente (24 % aux USA) car le carbonate de sodium est à l'origine de nombreux produits chimiques comme les phosphates alcalins, chromates, nitrites, sulfites, oxalates, silicate de sodium, peroxyde de sodium, dithionite de sodium. Il est utilisé dans de nombreux procédés industriels pour régulariser le pH.

La fabrication de phosphate utilise la moitié du Na_2CO_3 vendu dans la chimie.

Industrie métallurgique. Utilisé dans le traitement de surface des métaux, le carbonate de sodium est employé également dans le travail de l'aluminium et d'autres métaux non ferreux. Il sert à désulfurer le fer et déphosphorer les aciers.

Industrie des détergents et savons. Ce débouché non négligeable (13 % au USA), s'accroît régulièrement. C'est un agent neutralisant dans la fabrication des savons par la méthode d'hydrolyse directe. Il entre dans la fabrication (10 à 25 %) des détergents et lessives en poudre.

Traitement de l'eau. Les eaux de rejet acides de l'industrie sont traitées par le Na_2CO_3 . De même les eaux potables ou industrielles peuvent être traitées par du Na_2CO_3 (dont la teneur doit atteindre 98 %) pour supprimer leur dureté et rectifier leur pH. Les eaux circulant dans les chaudières sont également prétraitées au Na_2CO_3 .

Des essais ont également été réalisés pour traiter les effets des "pluies acides".

Industrie papetière. Utilisé dans la préparation du sulfite et du bisulfite de sodium.

Industrie textile. Le dégraissage de la laine constitue la principale utilisation de Na_2CO_3 .

Industrie céramique. Comme base pour le traitement des argiles.

Industrie pétrolière. Employé pour neutraliser les rejets acides des raffineries et aussi comme additif anti-corrosion pour le fuel-oil.

Industrie du cuir. Utilisé comme agent neutralisant dans le tannage du cuir par le chrome.

Industrie de la photographie. Utilisé en additif dans les émulsions.

Industrie des engrais. Utilisé dans la production des phosphates. Parallèlement la fabrication de Na_2CO_3 de synthèse engendre du chlorure d'ammonium qui est un fertilisant.

Divers. Le carbonate de sodium a de nombreuses autres applications comme : l'émaillage, le traitement des saumures, les boues de forage, la nourriture animale (sous forme de bicarbonate), parfums, produits pharmaceutiques, colorants, fabrication de colles et résines...

2.6 - PRIX

En 1989 la tonne de carbonate de sodium était vendue 1135 à 1170 francs suivant la qualité.

En 1990, la tonne de carbonate de sodium en vrac était vendue 98 \$ aux USA.

2.7 - PRODUITS DE SUBSTITUTION

Il n'y a pas à proprement parler de produits de substitution au carbonate de sodium ; on assiste seulement à un tassement de son utilisation dans l'industrie du verre où le recyclage sous forme de "calcin" ou "groisil" augmente régulièrement. En 1988 le recyclage du verre en Europe de l'Ouest variait de 5 % en Norvège à 55 % en Suisse (42 % en 1983) en passant par la France, 34 % et 676 000 t recyclées contre 24 % en 1983 et la RFA 39 % contre 30 % en 1983.

En revanche le carbonate de sodium s'est substitué au sulfate de sodium qui était encore très utilisé au début du siècle dans l'industrie du verre.

De plus le Na_2CO_3 qui est une base forte, a tendance à se substituer à la soude caustique NaOH plus chère, dans les processus industriels.

3 - LES SULFATES DE SODIUM (Na₂SO₄)

Les sulfates de sodium sont des évaporites utilisées principalement par les industries des détergents, de la pâte à papier et du verre.

Environ la moitié de la production mondiale a une origine naturelle (thénardite, mirabilite et glauberite). L'autre moitié est d'origine synthétique.

3.1 - PRINCIPALES ESPECES MINERALES

- Sulfates simples : - Thénardite Na₂SO₄
 - Mirabilite Na₂SO₄, 10 H₂O
- Sulfates doubles : - Glauberite Na₂SO₄, CaSO₄
 - Glaserite Na₂SO₄, 3 K₂SO₄
- Sulfato-chlorures : - Sulfohalite 3 Na₂SO₄, 2 NaCl
 - Hanksite 17 Na₂SO₄, 4 Na₂CO₃, K₂SO₄, 2NaCl.

3.2 - DESCRIPTION MINERALOGIQUE ET PHYSIQUE

Thenardite Na₂SO₄ :

Cristallise dans le système orthohombique
dureté : 2,5 à 3
densité : 2,66 à 2,67
Soluble dans l'eau. Saveur faiblement saline.
Souvent impure (avec K₂O, MgO, CaO, Cl et H₂O)
Pseudomorphoses en calcite, plus rarement en quartz.
Efflorescences sur le sol des régions désertiques.
Présente dans les fumarolles volcaniques et dans les dépôts de lacs salés (associée à la mirabilite, glauberite, épsomite, gypse, natron, sel gemme, borate...).

Mirabilite Na₂SO₄, 10 H₂O (sulfate de soude des laboratoires).

Cristallise dans le système monoclinique
dureté : 1,5 à 2
densité : 1,48
Très soluble dans l'eau.

Forme des efflorescences sur les sols alcalins désertiques et sur les laves récentes. Se trouve également dans les dépôts d'évaporation et les sources chaudes.

Glauberite $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{CaSO}_4$

Cristallise dans le système monoclinique

dureté : 2,5 à 3

densité : 2,75 à 2,85

Facilement fusible

Stable en atmosphère sèche, s'altère en gypse en atmosphère humide (l'eau dissout Na_2SO_4 et laisse CaSO_4 sous forme de gypse).

Saveur saline.

Se trouve dans les dépôts d'évaporation océaniques et lacustres avec sel gemme, anhydrite, gypse, thenardite, sels de potasse... ; dans les sédiments clastiques désertiques, les cavités de laves récentes, les dépôts de nitrates...

Cristallise au dessus de 30°C. A 35°C il se forme du gypse et de la thenardite et à 50°C il se forme de la thenardite et de l'anhydrite.

Glaserite $(\text{K}_2\text{Na}_2) \text{SO}_4$

Cristallise dans le système rhomboédrique

dureté : 3 à 3,5

densité : 2,65

Soluble, saveur saline.

Se trouve dans les fumerolles volcaniques et dans les dépôts d'évaporation avec la thenardite, mirabilite, syngenite, sels de potasse...

3.3 - ORIGINE NATURELLE

Comme les carbonates de sodium évoqués précédemment, les sulfates de sodium sont des évaporites provenant de mers continentales ou de lacs dont la composition saline est en relation directe avec la nature des roches avoisinantes lessivées par les eaux de pluie. Les dépôts de sulfates de sodium ont un environnement le plus souvent volcanique (dépôts fumerolliens, de coulées ou de projections...) ou/et composé de grano-diorite et de pyrite.

Comme toujours la concentration et le dépôt de ces solutions salines, sont liés à des conditions particulières qui sont le piègeage des eaux dans des dépressions fermées sous un climat aride.

3.3.1 - Conditions de dépôts et gisements actuels

Cas du Kara-Bogaz-Gol.

L'exemple type de dépôts actuels de sulfate de sodium est fourni par la lagune Kara Bogaz, située sur la rive orientale de la mer Caspienne au Turkmenistan (*figure 6*), où sont exploités depuis 1929, des sulfates et chlorures de sodium, potassium et magnésium.

De nombreuses observations ont été effectuées depuis cette date, sur cette lagune peu profonde qui ne reçoit pas de rivière et subit la forte évaporation d'un climat aride. Les précipitations ne dépassent pas 100 mm par an et la température des eaux varie de 35°C en été à 0°C en hiver.

L'histoire du Kara Bogaz Gol est liée à celle de la mer Caspienne et à la fluctuation de son niveau.

La mer Caspienne est une mer intérieure d'environ 370 000 km², située à 28,5 mètres sous le niveau moyen des océans. Sa salinité est faible (13 ‰ contre 35 ‰ pour les océans) mais sa teneur en sulfate est 14 % plus élevée que celle des océans.

D'une façon générale, le niveau de la mer Caspienne s'abaisse comme on a commencé à le constater dès 1820. La surface perdue par la mer Caspienne entre 1930 et 1982, a été évaluée à 39 000 km² (soit environ 10 % de la surface totale). Jusqu'en 1920 les échanges entre mer Caspienne et Kara Bogaz Gol pouvaient s'effectuer dans les deux sens au-dessus d'un cordon sableux dont l'émersion progressive individualisa vers 1930, complètement la lagune, hormis un étroit canal permettant l'écoulement de l'eau de mer vers la lagune dont le niveau est plus bas (- 31 m). En 1930 cet écoulement était de 25 km³ ; de 1939 à 1943 il cessa entièrement et il reprit après cette date (11 km³ en 1973 ; 5,4 km³ en 1976). En 1980, il était à nouveau arrêté et en 1983 la lagune était asséchée.

En 1984, le flux de la mer Caspienne était rétabli à raison de 2 km³/an.

Jusqu'en 1939, les saumures se sont concentrées et on observait des dépôts de calcite, d'aragonite, de dolomite accompagnés de gypse et en hiver, de mirabilite (Na₂SO₄, 10H₂O) qui se remettait en solution en été. L'interaction du gypse et de la mirabilite donnait également la glauberite (Na₂SO₄, Ca SO₄).

De 1939 à 1943, la fermeture du goulet d'alimentation par la chute rapide du niveau de la Caspienne, entraîna un dépôt de halite (NaCl), astrakhanite (bloedite = MgSO₄, Na₂SO₄, 4H₂O) et epsomite (MgSO₄, 7H₂O) pour un total d'environ 29 milliards de tonnes qui formèrent une épaisse couche de sels sur les parties asséchées de la lagune.

En septembre 1971, une campagne d'échantillonnage sur les sédiments et les saumures réalisée à travers la lagune (Kolosov et *al.*, 1974) a permis d'établir la répartition géographique des précipitations évaporitiques (*figure 7*). Les variations des dépôts évaporitiques sont non seulement latérales mais également verticales, comme le montrent les coupes géologiques de 2 forages réalisés en bordure de la lagune (*figure 8*).

La reconstitution de l'histoire du Kara Bogaz Gol montre une succession de régressions marines marquées par les dépôts évaporitiques et de transgressions soulignées par des dépôts de vases.

Mekhtiyeva V.L. (1980), Kurilenko et *al.*, (1988) décrivent trois horizons de sels imprégnés de saumures, de haut en bas :

- Le premier horizon qui se trouve en surface, est épais de 0 à 4 m ; il est constitué de halite, astrakhanite et en partie d'epsomite, il correspond aux dépôts des 150 dernières années. Ce premier horizon repose sur un niveau imperméable de vases

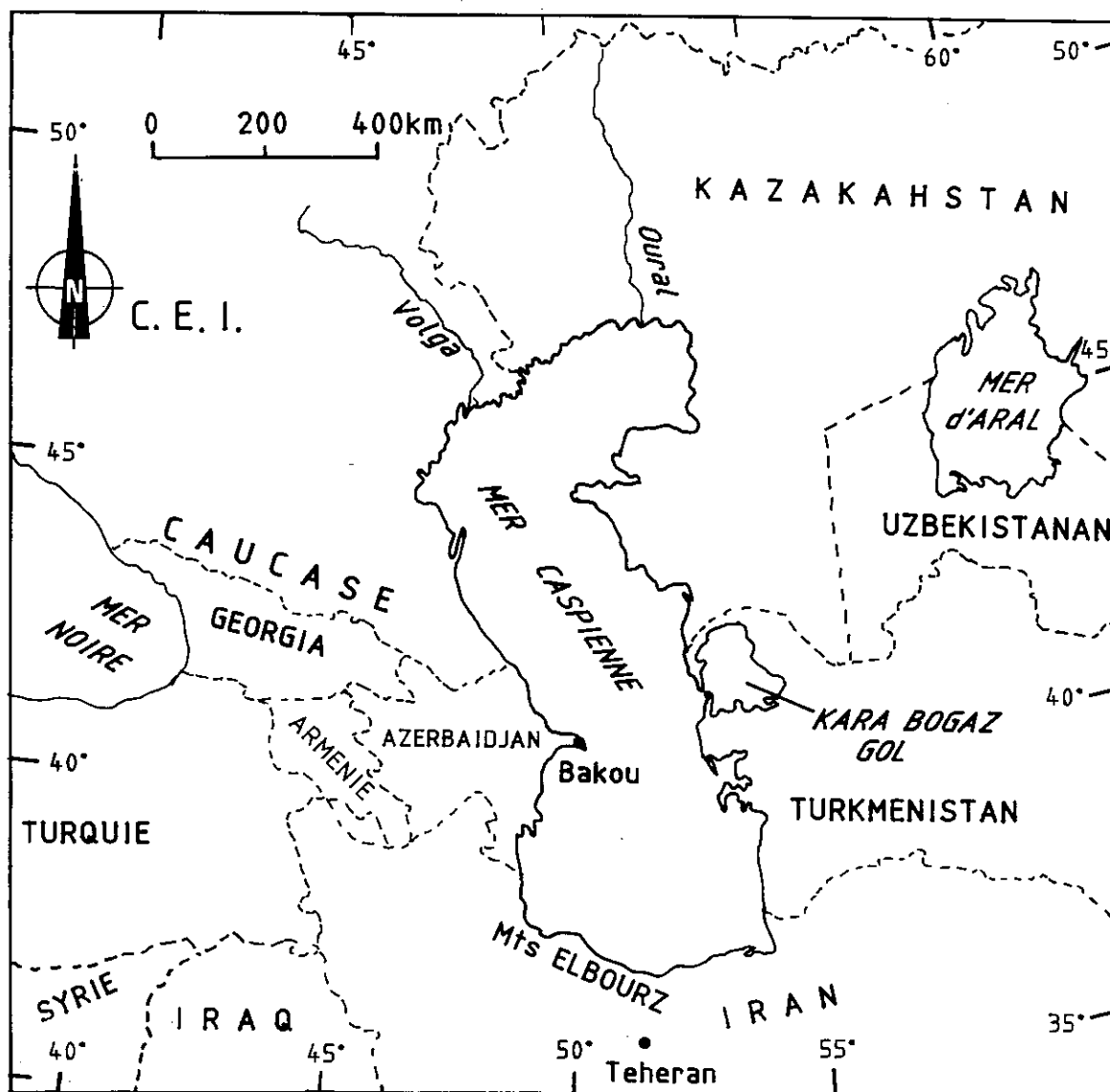
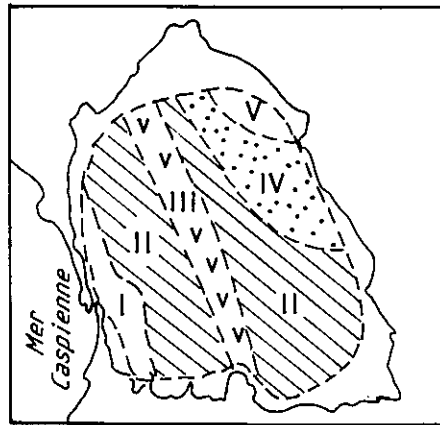


Figure 6 : Plan de situation de la mer Caspienne et du Kara Bogaz Gol



--- limite du niveau des saumures en septembre 1971

- Zone I - Sédiment enrichis en carbonates et gypse
- Zone II - Sédiment enrichis en gypse et glauberite
- Zone III - Sédiment enrichis en gypse
- Zone IV - Sédiment enrichis en Astrakhanite (bloedite), halite et glauberite
- Zone V - Sédiment enrichis en halite

Figure 7 : Distribution des sédiments dans la lagune Kara-Bogaz
D'après Kolosov A.S, Pustyl'nikov A.M., Fedin V.P. (1974)

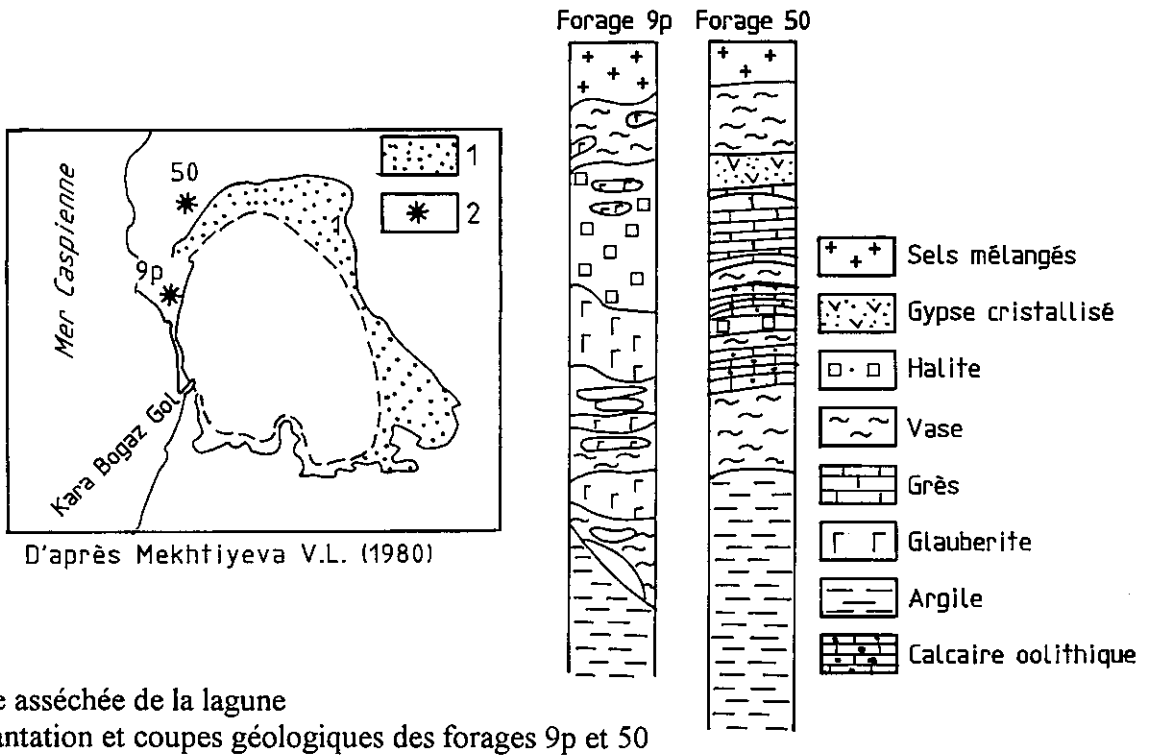


Figure 8 : Lagune de Kara Bogaz en 1973

gypsifères et carbonatées de 3 à 8 mètres d'épaisseur.

- Le second horizon qui se trouve sous le niveau imperméable précédent, atteint 2 à 10 mètres d'épaisseur. C'est une alternance de couches de glauberite, halite, astrakhanite et plus rarement, de thenardite. Cet horizon salifère est présent à l'intérieur de la lagune, mais il disparaît entre 200 et 2000 mètres du rivage. Ce deuxième horizon repose également sur 4 à 7 mètres de vases renfermant des carbonates et du gypse.

- Le troisième horizon peut atteindre 6 mètres d'épaisseur. Il s'agit d'un dépôt de sédiments carbonatés et gypsifères renfermant des intercalations et des lentilles de halite, glauberite et astrakhanite. Il repose aussi sur 20 mètres de vases et argiles à carbonates et à gypse.

Ces niveaux évaporitiques constituent des aquifères plus ou moins indépendants les uns des autres (les 2ième et 3ième horizons sont cependant en communication à la suite de la disparition locale du niveau imperméable qui les sépare). Les saumures y sont sous pression et leur niveau piézométrique est proche de la surface actuelle de la lagune ; les perméabilités sont bonnes et permettent d'extraire 250 à 500 m³ de saumures à l'heure par puits.

En 1984, la production de sulfate de sodium du Kara-Bogaz-Gol était estimée à 0,5 Mt/an.

Autres cas

Aux USA, les saumures du lac Searles (Californie) à partir desquelles Kerr Mc Gee Chemical Corp. extrait du carbonate de sodium, sont également utilisées pour la fabrication de sulfate de sodium à Westend (*figure 13*).

A Brownfield, dans la partie ouest du Texas, à Ogden dans l'Utah, les sulfates de sodium sont également extraits des saumures.

Au Canada qui est le 1er producteur de Na₂SO₄ naturel du monde, les dépôts évaporitiques exploités sont ceux du lac Metisko (Alberta) et dans le Saskatchewan.

Au Mexique, en Argentine, au Chili... de telles exploitations sont également en activité.

3.3.2 - Gisements fossiles

L'Espagne possède deux gisements de sulfate de sodium dans les terrains sédimentaires d'âge tertiaire (Miocène) des bassins de Madrid et de l'Ebre.

Bassin de Madrid

Le bassin sédimentaire tertiaire de Madrid contient l'"Unitad Salina" qui est datée du Miocène. Cette unité, reconnue sur 250 m d'épaisseur, renferme au sommet, des niveaux d'argiles rouges avec halite, halite et glaubérite ainsi que des niveaux continus de thenardite.

Le gisement est exploité au sud de Madrid (*figure 9*) dans les mines de Sulquisa près de Villaconejos et de "El Castellar" près de Villarrubia de Santiago. Dans la mine El Castellar on observe de bas en haut :

- 5 mètres d'argile rouge à niveaux d'halite, glaubérite et nodules d'anhydrite ;
- 8 mètres d'halite et d'anhydrite ;
- 5 à 8 mètres de thenardite et de glaubérite. C'est ce dernier niveau qui est exploité et ses réserves sont estimées à 10 Mt.

Les réserves potentielles de l'"Unitad Salina" sont évaluées à 2 500 Mt de Na_2SO_4

Bassin de l'Ebre

La partie ouest du bassin sédimentaire tertiaire de l'Ebre renferme également des faciès évaporitiques (*figure 10*) qui sont moins développés que ceux du bassin de Madrid et datent du Miocène supérieur. Le gisement de Cerezo de Rio Tirón (Burgos) est un dépôt évaporitique qui affleure horizontalement le long de la rivière Tirón, à 150 km du port de Bilbao. Il présente de bas en haut :

- 2 mètres de glaubérite (couche D)
- 8/10 mètres d'argiles en alternance avec l'anhydrite
- 4 mètres de glaubérite (couche C)
- 25/30 mètres d'argiles en alternance avec l'anhydrite
- 8 mètres de glaubérite (couche B)
- 6 mètres d'argile et de sel
- 2 mètres de glaubérite (couche A).

La couche B est exploitée, elle contient 40 % environ de Na_2SO_4 sous forme de minéralisations macrocristallines. Le carbonate prédominant associé au minéral, est la dolomite. Les phyllosilicates sont surtout constitués d'illite mais la kaolinite et le talc sont également présents.

Ce dernier gisement est exploité par "Criaderos Minerales y Derivados S.A." (CRIMIDESA).

3.3.3 - Méthodes d'extraction des produits naturels

Au Turkmenistan, la forte exploitation des saumures du 2^{ème} horizon du Kara-Bogaz-Gol (10 millions de m^3/an) a progressivement entraîné une baisse de la teneur saline des saumures extraites dans la partie nord de la lagune. Afin d'augmenter la rentabilité

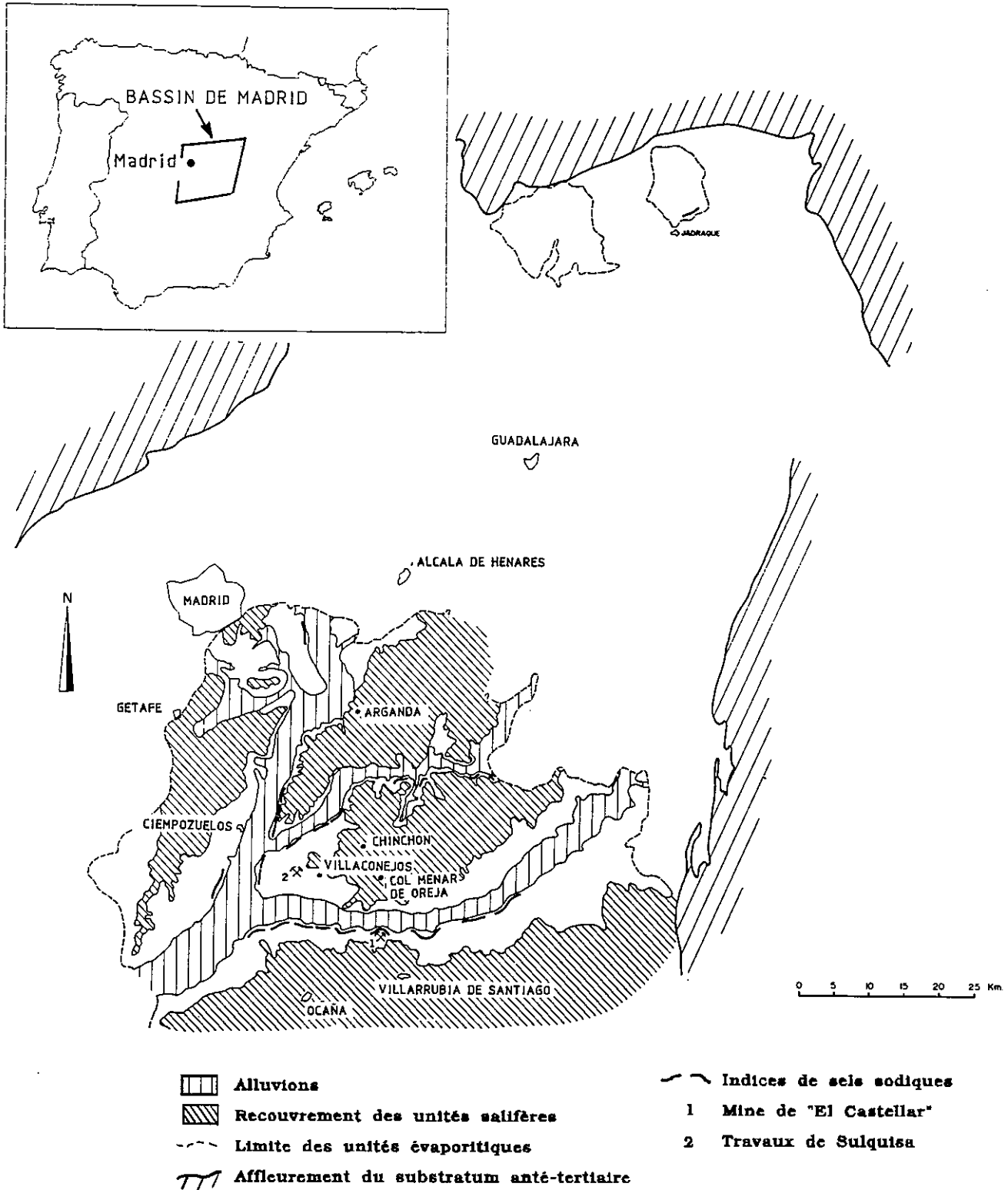


Figure 9 : Situation du bassin de Madrid d'après Ordonez s. et al. (1982)

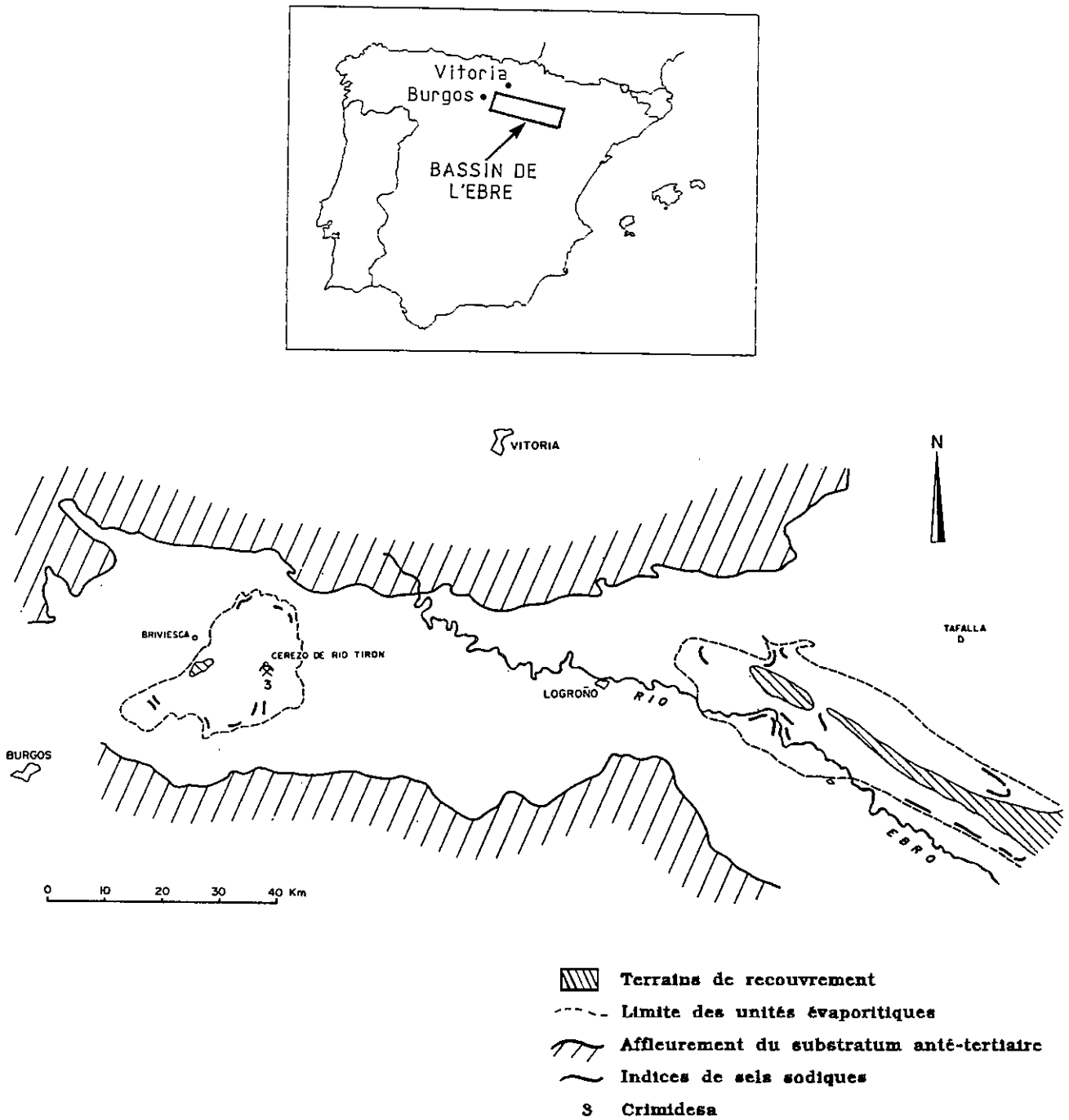


Figure 10 : Situation du bassin de l'Ebre (Espagne) d'après Ordonez S. *et al.*, (1982)

économique, de nouvelles études faisant intervenir les conditions météorologiques, les conditions de dépôts, l'extraction de matières premières, les montées des saumures en automne et en hiver, ont permis d'établir un réseau de puits (Kurilenko *et al.*, 1988) bien réparti. Ces puits vont exploiter le 2^{ème} horizon à partir du 3^{ème} horizon pour allonger les temps de percolation des saumures à travers les sels solides afin d'obtenir une meilleure dissolution. De plus les rejets liquides des procédés industriels seront réinjectés dans les nappes des saumures.

En Californie, Kerr Mc Gee fabrique des cristaux de sels de Gauber par action du froid sur les saumures concentrées. Deux sortes de sels sont obtenus : le premier avec une teneur à 98 % de Na_2SO_4 et l'autre, anhydre, avec une teneur minimum de 99 %.

Au Texas, Ozark Mahoning Co. utilisait les techniques d'évaporation pour récupérer les derniers sulfates de sodium anhydre présents dans les saumures de son usine de Brownfield.

Dans la province canadienne du Saskatchewan l'extraction du sulfate de sodium naturel est réalisée à partir de dépôts évaporitiques de lacs. Les méthodes d'extraction varient, allant du dragage à la dissolution de lits de mirabilite et jusqu'au pompage de saumures vers des étangs d'évaporation où les sels dissous se concentrent permettant la précipitation des cristaux de Na_2SO_4 lorsque les saumures se refroidissent en automne.

En Espagne, dans la mine El Castellar (bassin de Madrid), l'extraction se fait par la méthode de "chambres et piliers". Les évaporites concassées sont dissoutes puis reprécipitées. Cette opération est conduite en 3 phases (Ordoñez S. *et al.*, 1982) :

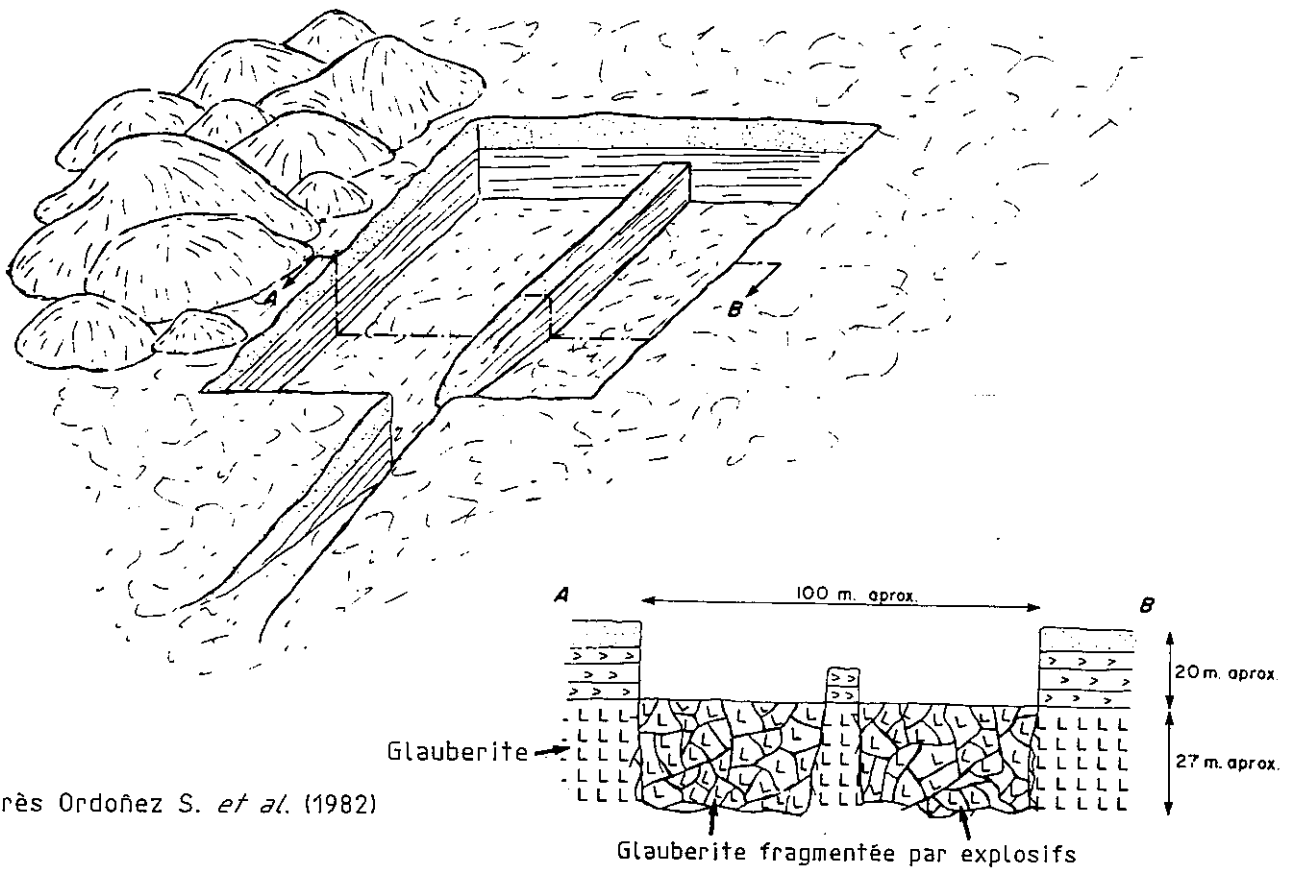
1ère phase : dissolution de la majeure partie de la thénardite (la glauberite ne se dissout pas durant cette phase.).

2ème phase : dissolution de la glauberite.

3ème phase : Evaporation entraînant le dépôt de sulfate anhydre.

A Sulquisa (Villaconejos) toujours dans le bassin de Madrid, on utilise la méthode des étangs de dissolution qui consiste à dégager les terrains stérils jusqu'à la couche horizontale à exploiter suivant un rectangle d'environ 100 x 50 mètres. Ensuite la couche à exploiter est fracturée à l'explosifs avant d'être dissoute par circulation d'eau (*figure 11*).

Comme à Sulquisa, l'exploitation de Cerezo de Rio Tirón dans le bassin de l'Ebre, utilise la méthode des étangs de dissolution qui peuvent mesurer 200 x 75 mètres. La couverture de terrains stérils est décapée jusqu'à la couche B. Cette dernière est dissoute à l'aide d'une circulation des saumures en provenance de l'usine. Ensuite ces saumures régénérées sont renvoyées vers l'usine où elles sont refroidies par une circulation d'air, entraînant une précipitation de cristaux de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ qui sont séparés de la saumure par hydrocyclonage et ensuite deshydratés par chauffage.



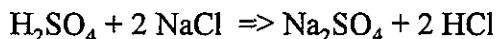
D'après Ordoñez S. *et al.* (1982)

Figure 11 : Schéma des étangs de dissolution mis en oeuvre à Sulquisa (Villaconejos - Madrid)

3.4 - ORIGINE SYNTHETIQUE

Les sulfates de sodium de synthèse sont obtenus lors de la fabrication de produits manufacturés comme les textiles (fibres de viscose = rayonne), l'acide borique, l'acide chlorhydrique, le papier, le carbonate de lithium, la méthionine (*), la vitamine C...

Ainsi lors de la préparation de l'acide chlorhydrique par action de l'acide sulfurique sur du chlorure de sodium, on obtient un sous-produit qui est du sulfate de sodium suivant la réaction :



Na_2SO_4 cristallise en prismes monocliniques incolores et volumineux que l'on désigne sous le nom de "sel de Glauber" qui fait efflorescence à l'air et qui est utilisé comme purgatif en médecine et dans la composition des verres à vitre.

Les sulfites (sel neutre, Na_2SO_3) et les bisulfites (sel acide, NaHSO_3) sont des sels réducteurs et sont utilisés comme décolorants.

Les sulfates de sodium synthétiques ne sont donc que des sous-produits directement liés à une production industrielle variée.

3.5 - UTILISATIONS

Le sulfate de sodium est principalement utilisé dans l'industrie papetière et la fabrication des détergents mais il entre également dans la fabrication du verre, des colorants, des produits alimentaires et pharmaceutiques.

La répartition de la consommation varie dans le temps ainsi que d'un pays à l'autre :

en Espagne (1979) :

53 % de la production alimentaient l'industrie papetière ;
34 % de la production alimentaient la fabrication de détergents.

en France (1984) :

67 % de la consommation étaient liés à la fabrication de détergents ;
11 % de la consommation étaient liés à la fabrication de papiers ;
8 % de la consommation étaient liés à la verrerie.

* acide aminé soufré

au U.S.A. (1984)

36 % alimentent le marché du papier (70 % en 1983) ;
47 % alimentent le marché des détergents (20 % en 1983) ;
5 % alimentent le marché du verre.

3.6 - PRODUCTION INDUSTRIELLE

La production de sulfate de sodium après une croissance en dents de scie a tendance à régresser. Les normes contraignantes de rejets de gaz sulfureux obligent les industries -comme celle de la pâte à papier- à réduire leurs besoins en sulfate de sodium. De plus, les besoins en matières premières de l'industrie verrière ne progressent plus. Seule l'industrie des détergents accroît lentement sa demande en sulfate de sodium qui remplace progressivement les polyphosphates des lessives.

La part des sulfates de synthèse atteint environ la moitié de la production totale mais cette proportion est fluctuante puisqu'il s'agit d'un sous-produit de l'industrie qui dépend de l'activité économique : en période de forte activité les stocks de sulfate de synthèse augmentent et concurrencent les produits naturels alors que l'inverse s'établit en période de recession.

3.6.1 - Production mondiale

La production mondiale de sulfate de sodium d'origine synthétique et naturelle, s'établit autour de 5 Mt/an depuis quelques années.

| Années | Production mondiale (en million de tonnes) |
|--------|--|
| 1976 | 3,9 Mt |
| 1987 | 5,1 Mt dont 0,81 Mt pour les U.S.A. |
| 1988 | 5,08 Mt dont 0,79 Mt pour les U.S.A. |
| 1990 | 5,1 Mt |

Les U.S.A. restent le premier producteur mondial.

Production de sulfate de sodium naturel

Les grands producteurs de Na_2SO_4 naturels sont le Canada, le Turkmenistan avec les dépôts de Kara Bogaz Gol sur la mer Caspienne, l'Espagne, le Mexique et les U.S.A. Les autres producteurs sont la Turquie, l'Argentine, le Chili...

| Pays producteurs de Na ₂ SO ₄ naturel | en tonnes/an | | |
|--|--------------|---------|-----------|
| | 1974 | 1976 | 1984 |
| Argentine | 38.000 | 40.000 | 60.000 |
| Canada | 638.000 | 489.000 | 670.000 |
| Chili (*) | 9.000 | 12.000 | 47.000 |
| Espagne | 129.000 | 140.000 | 450.000 |
| Iran | 25.000 | 25.000 | |
| Mexique | 148.000 | 228.000 | 440.000 |
| Turkmenistan(**) | | | # 500.000 |
| Turquie | | | 100.000 |
| U.S.A. | | | 386.000 |

En 1984, le sulfate de sodium naturel couvrait les 3/4 de l'approvisionnement de l'Amérique du nord et du sud, alors que l'Europe dépendait pour 64 % de sa consommation, de la production de synthèse.

Le Canada a une capacité de production de 800.000 t/an dont 85 % proviennent des sulfates naturels des lacs situés dans les provinces de l'Alberta et surtout du Saskatchewan (*figure 12*). C'est le 1er producteur mondial de sulfate naturel avec surtout deux fabricants :

"Saskatchewan Minerals" exploite des saumures et des lits de cristaux de mirabilite et possède des usines à Ingebrigt (capacité de 162.000 t/an) et Chaplin (110.000 t/an). Deux autres usines de capacité plus faible, à Bishopric et Gladmar, ont été fermées à la suite des mauvaises conditions du marché. L'usine de Chaplin produit un sulfate d'une teneur de 98,8 %, celle de Ingebrigt fabrique un sulfate titrant 99,5 % de sulfate de sodium.

"Alberta sulphate Ltd" extrait les dépôts du lac Metisko à 200 km à l'Est de Red Deer.

Aux U.S.A., le sulfate de sodium naturel est produit essentiellement par (*figure 13*) :

"Kerr Mc Gee chemical Corp." qui a une usine d'une capacité de 200.000 t/an à Westend sur le lac Searles en Californie. En 1982, ce producteur a fermé une usine de capacité identique à Trona situé sur le même lac.

"Ozark-Mahoning Co." a une capacité de production de 150.000 t/an avec 2 usines traitant les saumures de l'ouest du Texas à Brownfield et à Seagraves.

"Great Salt Lake Minerals and Chemical Corp." (G.S.L.) produit 135.000 t/an de sulfate naturel à Ogden dans l'Utah. Il fabrique trois sortes de sulfates dont l'un a une teneur de 99,6 % et qui est utilisé pour les détergents.

* Associé à l'extraction des nitrates naturels (pureté = 99,3 % ; 50 % sont exportés).

** Estimation. Provenance des dépôts de la lagune de Kara Bogaz.

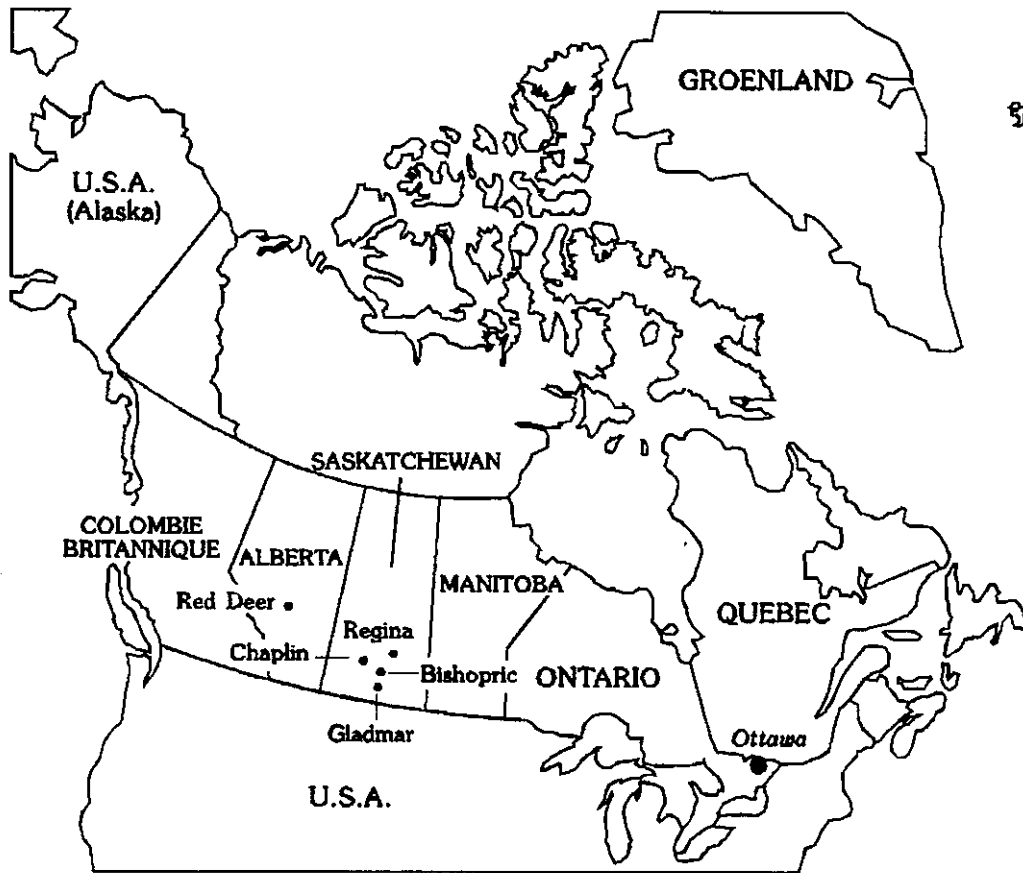


Figure 12 : Schéma de situation des usines de production de sulfate de sodium naturel au Canada

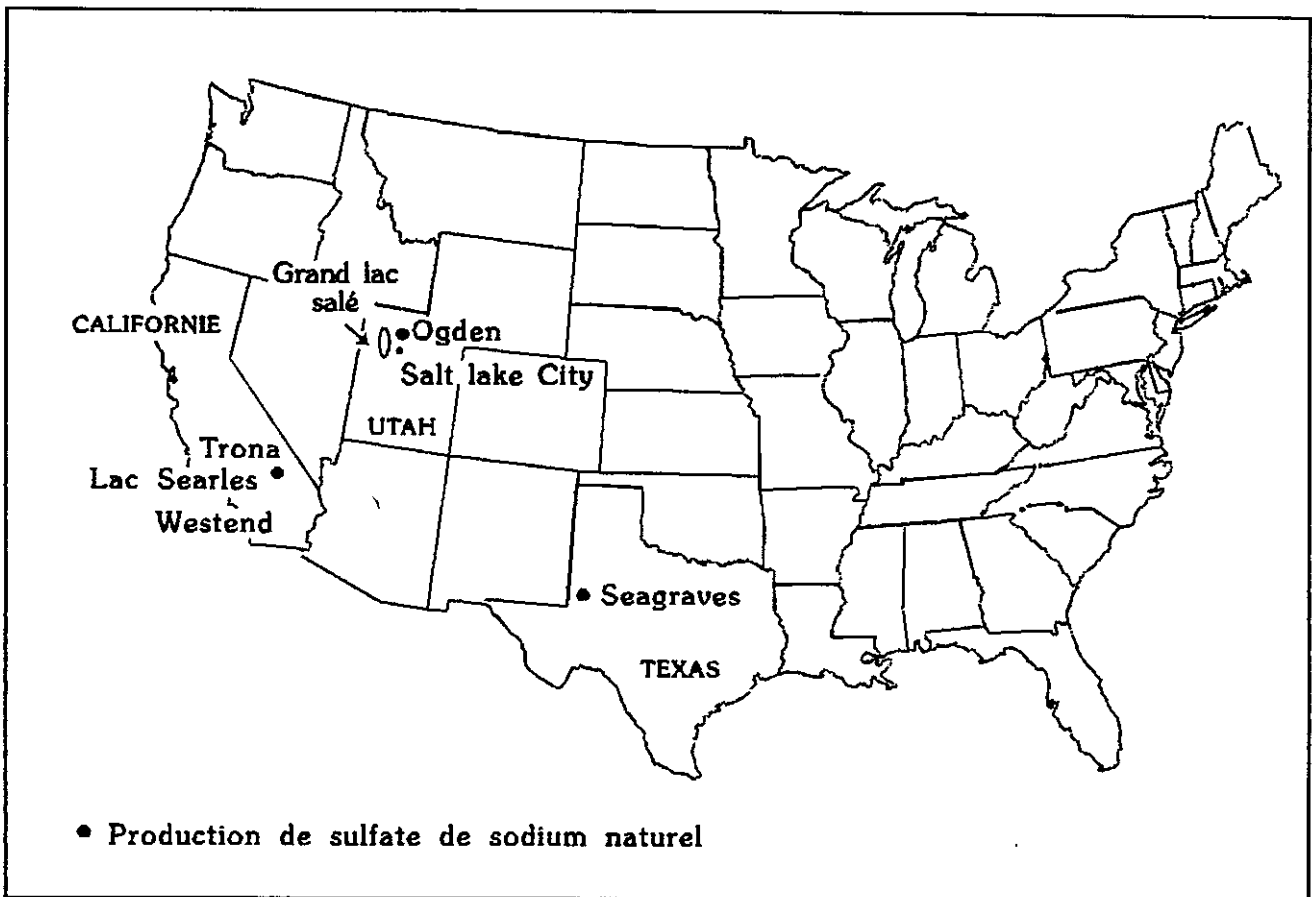


Figure 13 : Schéma de situation des usines de production de sulfate de sodium naturel aux U.S.A.

Au Mexique, la production de sulfate naturel provient des mines et de l'usine de transformation de "Laguna del Rey" (état de Coahuila) à 160 km au nord de Torreon. "Quimica del Rey S.A." y exploite une couche d'évaporite d'environ 10 mètres d'épaisseur de bloedite (sulfate hydraté de sodium et magnésium) et de mirabilite en alternance avec du gypse et de l'argile. Cette série est recouverte d'argiles et de silts imperméables. La surface de la couche couvre environ 8 x 2,4 km. Les saumures sont pompées puis refroidies afin d'obtenir la précipitation de Na_2SO_4 decahydraté. Le sel est ensuite deshydraté et séché dans des fours rotatifs (teneur minimum : 99 % de sulfate anhydre). Les saumures restantes sont utilisées pour fabriquer de l'oxyde de magnésium.

Au Chili, la "Societad Quimica Minera de Chile S.A." exploite du sulfate naturel à Maria Elena, Antofagasta. Cette production est associée à celle de l'extraction de nitrates.

En Turquie, la thénardite et glauberite des dépôts salés de Tuzla sont également exploités.

3.6.2 - Production européenne

La production de sulfate de sodium des pays européens -l'Espagne exceptée- est uniquement d'origine synthétique. Cette production varie beaucoup d'un pays à l'autre et va de 7.500 t/an pour la Grèce à 370.000 t/an pour l'Allemagne, en passant par la Belgique (320.000 t/an) la France (135.000 t/an) et l'Italie (110.000 t/an).

3.6.3 - Production française

La production française de sulfate de sodium est d'origine uniquement synthétique. Elle s'établit autour de 135.000 tonnes/an (1984) que se partagent deux producteurs principaux :

- Rhône-Poulenc produit 80.000 tonnes/an. 75 % de la production proviennent de la fabrication de méthionine dont Rhône-Poulenc est le premier producteur mondial et 25 % proviennent de l'extraction de l'uranium par Cogema.

Rhône-Poulenc fabrique trois classes de sulfate de sodium :

* La classe "A" qui a la qualité nécessaire pour être utilisée dans l'industrie des détergents, du papier, du verre, des textiles et de l'industrie chimique, est fabriquée dans les usines des Roches de Condrieu (Isère) et de Lodève (Hérault).

* La classe "B" convient pour les détergents, le verre, les textiles, les aliments pour animaux et la chimie. Elle est fabriquée aux Roches de Condrieu (Isère).

* La classe "C" est utilisée dans le papier, le verre et les aliments pour animaux. Elle est fabriquée aux Roches de Condrieu (Isère), Commeny (Allier) et Roussillon (Isère).

- "Les produits chimiques de Loos" dont l'usine se trouve dans la banlieue sud-ouest de Lille, à Loos (Nord), fournissent 55.000 tonnes/an. L'usine appartient au groupe PCUK.

Pour couvrir les besoins de sa consommation, la France importe 65.000 tonne/an (1984) de sulfate de sodium de Belgique et d'Espagne.

3.7 - PRIX

En 1984, en France le prix variait de 1.000 à 1200 francs la tonne suivant la teneur et la qualité du produit. Aux U.S.A. durant la même année, le prix à la tonne variait de 91 \$ (en vrac par wagon-tremie pour le papier) à 101 \$ (teneur de 99 % en Na_2SO_4). Aujourd'hui le prix moyen à la tonne est de 120 \$.

3.8 - PRODUITS DE SUBSTITUTION

Aux U.S.A. et en Europe, le carbonate de sodium et le sulfate de calcium (gypse) "anhydre" ou "anhydrite" remplacent le sulfate de sodium qui entre actuellement pour moins de 1 % dans la composition du verre.

En revanche, les sulfates de sodium entrent plus largement dans la composition des détergents qu'autrefois où ils ont tendance à remplacer les polyphosphates.

4 - BIBLIOGRAPHIE

ADAMS A. (1982) - Searles Valley. Kerr - Mc Gee Resourc. vol.3 ; n°4, pp. 13-17.

AITALA R., HENRICKSON F. (1982) - The natural-synthetic soda ash rivalry intensifies. Fundamental Cost structures for natural and synthetic soda ash operations. Fifth industrial minerals international Congress. Madrid, 26 Avril, 1982.

AL DROUBI A. (1976) - Géochimie des sels et des solutions concentrées par évaporation. Modèle thermodynamique de simulation. Application aux sols salés du Tchad.

"Sciences géologiques". Mémoire n°46. Ed. Institut de géologie de l'université de Strasbourg.

BALAS D. (1984) - Méthodes de production de sel marin et de dérivés bromés et magnésiens à partir de marais salants. Germinal. 2ième séminaire international 19-23 mars 1984, pp. 341-357.

BATES R.L. (1981) - Pure rocks : the height of refinement. Open Earth GBR ; DA, 1981 n°15, pp. 24-27

BUSSON G., BLANC-VALERON M.M., CORNEE A., CURIAL A., DROMART G., DUMAS D., MORETTO R., ROUCHY J.M., SCHREIBER C.B. (1992) - Bassins paléogènes salifères de l'Est de la France (Valence, Bresse et Haute-Alsace). BRGM Géologie de la France, n°1, 1992, pp. 15-64, 24 fig., 1 tabl.

CHADWICK J. (1991) - Big Island Trona Mine. Mining Magazine. July 1991, pp. 6-10.

FISCHESSER R. (1977) - Données des principales espèces minérales. Ed. Société Industrie-Minérale

FRINT R. (1985) - FMC's new west goal : commercial solution mining of trona. E/MJ. September 1985. pp. 26-31

- FMC's trona mining profile. E/MJ - September 1985, pp. 31-35.

GUEDARRI M. (1984) - Géochimie et thermodynamique des évaporites continentales. Etude du lac Natron en Tanzanie et du Chott El Jerid en Tunisie. "Sciences géologiques". Ed. de l'Institut de géologie de l'université de Strasbourg. Mémoire n°76.

HARRIES-REEDS K. (1992) - Minerals in detergents forever blowing bubbles. Industrial Minerals, n°302, November 1992.

HOMAND C. (1990) - La carrière du Revoî (CIM), à Pagny-sur-Meuse : une carrière pour la chimie. *Industrie minérale - Mines et Carrières*. Mai 1990.

ICOLE M., PERINET G. (1984) - Les silicates sodiques et les milieux évaporitiques carbonatés bicarbonatés sodiques : une revue. *Revue de géologie dynamique et de géographie physique*. Vol.25, Fasc.3, p. 167-176. Paris.

IVANOV V.A., BATALIN Yu.B., CHAMANSKI I.L. (1968) - Recherche de soude naturelle. *Razv. Okhrana Nedr ; Sun ; 1968, Vol. 34, n°05, p. 6 à 9.*

JACKSON D. Jr. (1976) - Wyoming trona : unbroken and orderly growth. *E/MJ engineering and mining journal*, avril 1976.

KOLOSOV A.S., PUSTYL'NIKOV A.M., FEDIN V.P. (1974) - Précipitation de glauberite et conditions de dépôts des sédiments à glauberite du Kara-Bogaz Gol. *Doklady Akademii Nauk SSR, 1974, vol; 219, n°6, pp. 1457-1460.*

KOSTICK D.S. (1992) - Soda ash. *Mining Engineering Industrial Minerals 1991. June 1992. p. 573.*

- Sodium sulfate. *Mining Engineering Industrial Minerals 1991. June 1992. p. 573-574.*

KRAUSKOPF K. (1967) - Introduction to geochemistry. Ed. International series in the earth and planetary sciences.

KURILENKO, RUDAY I.G., SHVARTS A.A. (1988) - L'origine et l'exploitation des saumures souterraines de la moitié nord du Kara-Bogaz Gol. *Vestnik Leningradskogo Universiteta, seriya 7 (geologiya, geografiya), 1988, n°4, pp. 19-27.*

MAGALACHVILI G.A., MEGRELICHVILI Zh.Ch (1982) - Sodalite et dawsonite sur le territoire de la Géorgie. *Sov. Geol., n°2, pp. 56-58.*

MEKHTIYEVA V.L. (1980) - $\delta^{34}\text{S}$ dans les sédiments et les saumures de l'actuel et de l'ancien Kara-Bogaz-Gol. *Geokhimiya, n°5, pp. 745-753, 1980.*

ORDONEZ S., MENDUINA J., GARCIA del CURA M.A. (1982) - El sulfato sodico natural en España. *Tecniterrae "S.300". Revista española de geologia y mineria. Février/mars 1982, 8ème année, n°46.*

PARKINSON G. (1977) - Keer - Mc Gee expands soda ash output nine - fold from Searles Lake brines. *E/MJ engineering and mining journal - October 1977.*

PLOTNIKOV M.A., YANULOV K.P. (1971) - Carbonate de sodium des dépôts permien supérieurs de la partie occidentale du Timan. *Inst. Géol. Kumi Fil. akad. Nauk S.S.S.R Syktyvkar, 1973, n°3, pp. 139-141.*

ROBBINS J. (1985) - Sodium sulfate-markets shift, as producers re-shuffle. *Industrial Minerals. June 1985, pp. 23-39.*

ROBBINS J. (1986) - Soda ash - What solution? *Industrial Minerals*. April 1986, pp. 39-61.

RUSSELL A. (1990) - Natural and synthetic soda ash. Upturn follows mid 80's gloom. *Industrial Minerals*. January 1990, p. 19-34.

TOON S. (1986) - European glass. Seeking batch cost-efficiency. *Industrial Minerals*. August 1986, pp. 39-58.