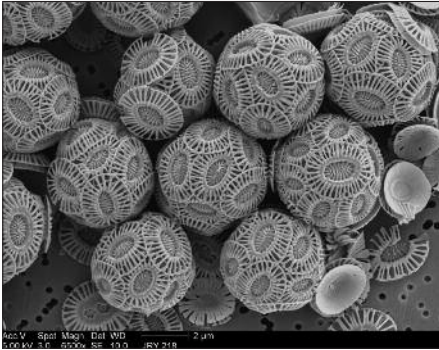


Fiches détaillées

Les Carbonates Blancs*¹

Jean-Michel Négroni
Géologue Groupe, Imerys



Coccolithes, une calcite d'origine biologique finement structurée
[Source Web : <http://www.uga.edu>
J.R Young, The Natural History Museum]

Principaux constituants des roches carbonatées d'origine sédimentaire qui, par définition, n'en contiennent pas moins de 50 %, les carbonates sont aussi présents en grande quantité dans les marbres issus de leur transformation par métamorphisme.

La calcite, forme minéralogique la plus répandue du carbonate de calcium (CaCO_3), est celle dont les usages dans la vie courante n'ont cessé de se développer au point qu'il serait vain de prétendre aborder tous les processus industriels ou tous les produits manufacturés auxquels elle contribue.

* Le propos de cette fiche technique est volontairement limité à l'utilisation des carbonates comme charges minérales micronisées dont la blancheur, reflet d'une grande pureté minéralogique, est "le" critère déterminant.

D'autres grands domaines d'application comme la production de granulats, la fabrication de chaux ou de ciment feront l'objet de fiches distinctes.

Des carbonates naturellement blancs

Témoins à la surface des continents d'anciennes zones marines ou lacustres, dépôts sous forme de boues sur certains fonds marins actuels ou bien encore construction récifale des mers chaudes, les formations carbonatées sont très largement distribuées à la surface du globe. Elles constituent près de 15 % des séries sédimentaires qui couvrent elles-mêmes les $\frac{3}{4}$ des continents.

Cette ubiquité mondiale se réduit notablement lorsqu'il s'agit d'identifier des roches présentant des propriétés naturelles favorables à la production de charges minérales entrant dans la fabrication de produits aussi variés que le papier, les plastiques, les peintures... Dans toutes ces applications, la principale propriété requise est la blancheur qui, dans la nature, va de pair avec une grande pureté à la fois minéralogique et chimique.

Parmi toutes les roches carbonatées connues, trois répondent aux critères recherchés et satisfont à elles seules près de 90 % des besoins en carbonates naturels de la planète (GCC - Ground Calcium Carbonate) :

- la craie, roche tendre, friable constituée par l'accumulation de squelettes de micro-organismes marins, les coccolithes ;
- les calcaires formés presque exclusivement de calcite d'origine chimique (précipitation directe) ou biologique (accumulation d'éléments coquilliers) dans des environnements exempts de tout apport terrigène : c'est en particulier le cas des calcaires blancs d'origine récifale ;
- les marbres très purs, généralement issus de la transformation par métamorphisme (élévation de la pression et la température) des roches précédentes.

Enfin dans une moindre proportion, les calcites d'origine hydrothermale et les travertins associés à d'anciens griffons de sources peuvent constituer un approvisionnement en carbonates naturels blancs.

De la roche au minéral...

Bien qu'étant de nature et d'origine différentes, les roches précédemment décrites ont en commun leur très grande richesse en carbonate de calcium (plus de 95 % de CaCO_3) sous sa forme minéralogique la plus courante : la calcite (système cristallin rhomboédrique).

L'aragonite, autre forme de CaCO_3 cristallisant dans le système orthorhombique, peut être présente en faible quantité dans des séries carbonatées riches en éléments coquilliers et des dépôts d'origine hydrothermale.

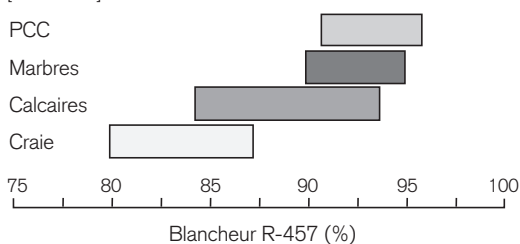
La dolomite, carbonate double de calcium et de magnésium ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) présente en proportions variables ou constituant principal de certaines roches carbonatées (dolomies, marbres) constitue une autre source naturelle de carbonates blancs.

Les propriétés physico-chimiques de ces minéraux comme celles des roches qui les contiennent sont déterminantes pour l'obtention des spécifications industrielles requises au premier rang desquelles se situent la blancheur, d'une part, la distribution et la forme des particules, d'autre part.

Pour satisfaire à ces critères, les cibles retenues doivent présenter une grande pureté tant à l'échelle du minéral (calcite et dolomite blanches ou translucides dépourvues d'éléments colorants) qu'à celle de la roche (forte teneur en carbonate et absence d'impuretés tel que le fer sous toutes ses formes minéralogiques, les matières organiques, le graphite et les sulfures finement cristallisés pouvant altérer la blancheur au cours du traitement, la silice et plus généralement les silicates susceptibles d'induire une plus forte abrasivité des produits).

Les blancheurs mesurées sur des poudres de granulométrie définie sont illustrées par la **figure 1** pour les trois grandes familles de carbonates naturels et complétées par celles obtenues sur les carbonates de synthèse (PCC - Precipitated Calcium Carbonate).

Figure 1 - La blancheur en fonction de la nature des carbonates
[Source DR]



¹ Rédaction 2009

...jusqu'à la synthèse minérale

A ces carbonates blancs d'origine naturelle dont l'abondance et la répartition répondent aux plus hautes exigences des marchés, s'ajoute un carbonate de calcium de synthèse obtenu par précipitation chimique.

Le mode de fabrication le plus répandu est basé sur une réaction de recarbonatation effectuée en autoclave en faisant réagir un lait de chaux riche en hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 avec du gaz carbonique. Le contrôle rigoureux de cette réaction et de la qualité des chaux utilisées permet d'obtenir des cristaux dont la forme, la taille et les propriétés physiques sont recherchées pour des applications à haute valeur ajoutée comme celles de la pharmacopée.

Les gisements de carbonates naturels



Barrière récifale : un environnement favorable à la formation de calcaires blancs [Source DR]

Pour les carbonates de calcium, comme pour tout autre matière première minérale, les critères d'identification des gisements relèvent tout autant de la faisabilité technico-économique que des contextes géologiques à l'origine de leur accumulation.

Au plan géologique, deux grands types de gisements peuvent être distingués :

1. Des gisements d'origine superficielle liés à des processus de sédimentation marine ; le mode d'accumulation du carbonate de calcium peut alors être :

- biologique. La synthèse est dans ce cas réalisée par des organismes vivants qui fixent le carbonate de calcium dans leur coquille ; l'accumulation de ces dernières sur le fond marin à la mort de l'animal peut conduire à la formation de couches épaisses. Dans cette catégorie se classent les craies et certains calcaires. L'édification des récifs par les coraux est une autre forme d'accumulation biologique en bancs massifs ;
- chimique. Le processus dominant est la précipitation directe de carbonate de calcium dans des eaux marines proches du seuil de saturation en carbonates dissous. Les caractéristiques physiques du bassin, le mode d'alimentation, les variations de température sont quelques uns des facteurs contrôlant ce type de dépôt. Les calcaires micritiques, les calcaires oolithiques et les travertins (dépôts de sources chaudes) ont cette origine ;
- détritique. L'accumulation a pour origine le démantèlement de roches carbonatées préexistantes et la sédimentation des éléments résultants après un transport plus ou moins long.

Ces trois familles de processus peuvent se combiner en fonction des conditions naturelles du milieu de sédimentation et conduire à la formation de dépôts carbonatés blancs de structure et de texture variées. Dans tous les cas, le milieu de sédimentation doit être dépourvu d'apports détritiques en provenance des continents pour garantir une certaine pureté chimique des dépôts.

2. Des gisements d'origine plus profonde associés à des processus de métamorphisme : recristallisation de roches préexistantes sous l'effet des gradients de pression et de température qui apparaissent au sein de l'écorce terrestre dans les zones tectoniques actives. Suivant l'évolution respective de ces gradients, on distingue :

- le métamorphisme de contact caractérisé par un fort gradient de température dû à la mise en place d'intrusions magmatiques ;
- le métamorphisme régional lié à l'augmentation simultanée de la pression et de la température au sein des ceintures orogéniques.

Lorsque les roches carbonatées comme celles précédemment décrites sont soumises à de telles conditions, elles se transforment en marbres : roches constituées principalement de calcite cristalline avec d'autres phases minérales comme le graphite, les silicates ou des oxydes métalliques issus de la transformation d'autres constituants de la roche d'origine. En règle générale les séquences carbonatées les plus pures sont à l'origine des marbres les plus blancs.

Des exemples de gisement français...

Le gisement de craie d'Omey en Champagne

Parmi les gisements de craie exploités dans le Bassin Parisien, le gisement d'Omey situé à environ 150 km à l'est de Paris dans le département de la Marne offre des caractéristiques tant structurales que lithologiques remarquables.

Les conditions paléogéographiques qui prévalaient dans cette région au Crétacé supérieur et plus précisément au cours du Sénonien (70-80 Ma) ont donné naissance à un dépôt de craie régulier,

stratifié en bancs métriques dont la blancheur et la pureté minéralogique ont été mises à profit pour la fabrication de charges minérales micronisées (poudres et slurries).

Au total une quinzaine de mètres de craie blanche sont extraits de façon sélective sous un recouvrement qui ne dépasse pas 2 à 3 m. L'absence de silex et la très faible teneur en argiles et autres impuretés (magnésium, phosphore...) ont contribué au développement industriel de ce site.

L'exploitation de craie près d'Omey en Haute-Marne [Source Omya]



Le gisement de calcaires de Mareuil en Dordogne

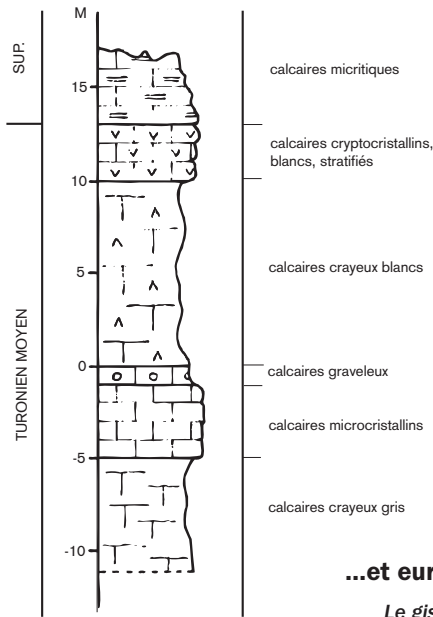


Figure 2 - La stratigraphie du gisement de calcaires blancs de Mareuil en Dordogne [Source J.-M. Négroni, 1989]

Situé à une cinquantaine de kilomètres au sud-est d'Angoulême, au cœur des assises carbonatées mésozoïques qui jalonnent la bordure septentrionale du Bassin d'Aquitaine, le gisement de calcaires blancs de Sainte-Croix-de-Mareuil est un bel exemple de dépôt sédimentaire de plate-forme interne associé à une barrière récifale et exempt de tout apport terrigène. Les niveaux exploités, datés du Turonien (88-95 Ma), présentent à la fois une grande extension et une bonne homogénéité ; ils sont affectés par les déformations liées à l'orogénèse pyrénéenne responsable d'une succession de plis très ouverts de direction NW - SE connus sous le vocable "anticlinaux du Périgord".

La carrière de Sainte-Croix-de-Mareuil, ouverte au droit de l'axe de l'anticlinal éponyme, présente de bas en haut la succession lithologique suivante (figure 2) :

- calcaire crayeux gris clair uniquement visible à la base de l'exploitation ;
- calcaire micritique ivoire valorisé comme pierre marbrière ;
- calcaire blanc présentant de bas en haut, un faciès graveleux peu épais, un calcaire crayeux très fossilifère et un calcaire stratifié plus induré. Ces trois faciès cryptocristallins totalisant une quinzaine de mètres de puissance sont extraits pour la production de charges minérales destinées à l'industrie papetière ;
- calcaire micritique beige clair, représentant la couverture du gisement, utilisé pour la fabrication de granulats.

...et européen

Le gisement de marbre de Carrare en Italie

L'un des plus célèbres marbres du monde, le gisement de Carrare dont les premières exploitations remontent à l'époque romaine est devenu à partir des années 70 une importante source de carbonate de calcium pour l'industrie papetière. L'essentiel de la matière première provient des énormes quantités de stériles produites par l'extraction et la préparation des blocs de marbres avant leur expédition vers les ateliers de façonnage.

Plus de 2 millions de tonnes de ces rejets qualifiés de "scaglie" peuvent être utilisées pour alimenter les unités de broyage à condition d'avoir la blancheur et la pureté requises.

L'existence et la distribution de ces propriétés au sein du massif des Alpes Apuanes sont le résultat d'une évolution géologique complexe dont les étapes déterminantes ont été :

- le dépôt à l'Hettangien (190-195 Ma) d'une épaisse série calcaire sur une marge continentale comprenant des faciès d'origine récifale localement d'une grande pureté minéralogique ;
- la reprise de ces formations dans les mouvements tectoniques à l'origine de la formation des Alpes Apuanes (collision au sein du bassin méditerranéen du bloc Corso-Sarde avec la plaque continentale "italo-dinarique") ;
- l'enfouissement sous une épaisse nappe de charriage des formations carbonatées et leur transformation en marbre sous les effets conjugués de la pression et de la température ;
- enfin plus récemment, le soulèvement tectonique de la zone apuane avec pour conséquence l'érosion qui entaille profondément le massif.

Au cours de ces processus, les calcaires les plus purs ont produit des marbres saccharoïdes d'une blancheur et d'une homogénéité remarquables, rendus célèbres par les grands sculpteurs de la Renaissance italienne.

Marbre de Carrare : des sculptures de l'Antiquité aux minéraux de performance [Source S. Beun]



Prospection et exploitation

La recherche et l'évaluation des gisements de carbonate de calcium susceptibles de répondre en qualité comme en quantité aux plus hautes exigences en termes d'applications exigent un soin particulier compte tenu de l'importance des investissements liés aux unités industrielles nécessaires à leur traitement.

Les méthodes mises en œuvre sont celles de la prospection minière : recherches bibliographiques, cartographie géologique détaillée, échantillonnage et sondages carottés. Dans certains cas, les techniques géophysiques peuvent contribuer à l'analyse des structures susceptibles d'affecter la continuité et l'homogénéité des dépôts.

Une fois la cible lithologique repérée, une attention particulière doit être portée à tout ce qui peut en altérer la blancheur qu'il s'agisse d'éléments structuraux (stratification, fracturation, vides karstiques avec ou sans remplissage argileux) ou d'éléments lithologiques (variations texturales et minéralogiques).

L'ensemble des observations et analyses doit permettre de construire un modèle géologique qui servira de base au dimensionnement du projet d'exploitation et à l'étude de son phasage.

La grande majorité des gisements est exploitée à ciel ouvert, l'abattage est réalisé à l'aide d'explosifs pour les matériaux les plus indurés ou à la pelle hydraulique dans les matériaux les plus friables comme la craie ; l'usage de l'abattage mécanique au moyen de haveuses est privilégié dans les gisements dédiés en priorité à la production de roches ornementales, la mise en œuvre d'explosifs pouvant dans ce cas détériorer le gisement.

Le recours à l'exploitation souterraine est le plus souvent lié à des contraintes locales d'ordre géologique (épaisseur des recouvrements), économique (rareté du gisement) ou environnemental (zones protégées). La méthode par chambres et piliers est la plus répandue sous certaines conditions structurales. A titre d'exemple, on peut citer les exploitations de marbre de Velfjord en Norvège, de Saint-Béat en France et, pour partie, de Carrare en Italie.

Procédés de traitement

Abstraction faite des carbonates de calcium de synthèse dont le mode d'obtention par voie chimique a déjà été succinctement décrit, tous les carbonates extraits du sous-sol sont soumis à des traitements dont la nature et l'importance sont liées à leur domaine d'application industrielle.

Les procédés industriels appliqués d'ordre essentiellement physique ont pour principal objectif l'élaboration de poudres dont les caractéristiques granulométriques (coupure, fuseau, D50, diamètre moyen) doivent être parfaitement contrôlées. Des procédés de traitement physique (tri optique, séparation magnétique, flottation...) ou de traitement chimique (réduction...) sont parfois nécessaires pour éliminer certaines impuretés et améliorer de la sorte la blancheur des produits.

Concassage et criblage, qu'ils soient primaires ou secondaires, sont les premiers stades du traitement et peuvent être mis à profit pour améliorer la qualité des matériaux extraits (élimination des fines par attrition et criblage à sec, lavage, triage manuel et/ou optique).

Les produits sont ensuite acheminés vers l'unité de broyage basée sur des procédés par voie sèche ou humide, le choix étant largement tributaire de la granulométrie recherchée et de l'application industrielle visée.

En voie sèche, le broyage est effectué dans une chaîne équipée de broyeurs qui peuvent être à boulets, à billes, sécheurs ou pendulaires couplés à des sélecteurs dynamiques et des cyclones destinés à extraire les fractions granulométriques recherchées et à contrôler les rendements de broyage. Les poudres fabriquées sont stockées dans des silos.

En voie humide, le produit est mélangé à de l'eau dans des proportions définies puis dirigé vers une succession de broyeurs-attribeurs à micro-billes et de stations de tamisage. Les produits obtenus généralement plus fins ($D50 < 1 \mu\text{m}$) sont stockés puis livrés sous forme d'une suspension aqueuse appelée "slurry" le plus souvent destinée à l'industrie papetière et dans une moindre proportion à celle de la peinture.

Enfin des traitements plus spécifiques sont parfois nécessaires pour modifier certaines propriétés de la charge. C'est le cas de l'enrobage réalisé avec de l'acide stéarique pour faciliter l'incorporation de cette dernière à des matrices de type polymères.

Conditionnement et transport

Suivant les procédés mis en œuvre, les produits finis sont conditionnés en sac ou big-bag sur palettes ou livrés en vrac pour les poudres. Les slurries stockés dans des citernes agitées sont transportés par camions-citernes vers les industries utilisatrices.

Les applications industrielles

Quelques secteurs d'applications [Source DR]



Utilisés dans un premier temps pour remplacer des matières plus nobles et réduire ainsi les coûts de production, les carbonates de calcium sont indispensables aujourd'hui à la fabrication de nombreux produits comme le papier, les peintures, les enduits, les plastiques et les élastomères, pour ne citer que les plus importants.

Dans toutes ces applications, leur rôle s'étend des procédés d'élaboration aux propriétés d'usage conférant à la charge un caractère de plus en plus fonctionnel qui dépend à la fois de ses propriétés naturelles (couleur, densité, pureté chimique...) et des traitements appliqués (finesse, forme des particules, surface spécifique...).

L'exemple le plus remarquable de cette évolution est celui du papier où les carbonates de calcium représentent une part de plus en plus grande des charges minérales. Leur incorporation dans la masse et le couchage est favorisée par l'évolution du mode de fabrication du papier (voie acide remplacée par voie alcaline) et les progrès réalisés en matière de broyage fin. Outre une meilleure compatibilité avec la voie alcaline, ils apportent à moindre coût blancheur, opacité, brillance et imprimabilité.

Dans les peintures et les enduits, la très grande blancheur des carbonates évite l'usage de pigments plus onéreux comme l'oxyde de titane ; leur finesse et leur faible pouvoir absorbant permettent d'augmenter la quantité de charge sans affecter la viscosité et d'améliorer de cette façon certaines propriétés d'application comme le pouvoir couvrant, l'opacité, l'aspect final et le temps de séchage des peintures à dispersion aqueuse.

Les plastiques et les élastomères sont un autre grand domaine d'emploi des carbonates de calcium. Ils entrent dans les formules de nombreux "compounds" (mélanges de résines et d'additifs) pour en améliorer les propriétés d'usage comme la résistance thermique et mécanique, l'aspect et la finition des produits finis (PVC profilés blancs) et la résistance électrique (gaine d'isolation électrique). Le taux d'incorporation peut atteindre 80 % en poids (revêtements de sol) et certaines applications nécessitent un contrôle strict de la granulométrie et des traitements de surface.

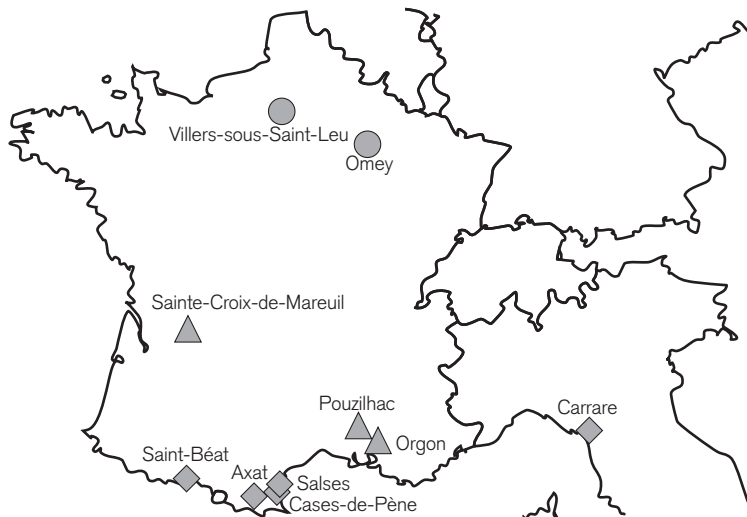


Figure 3 - Les gisements de carbonates blancs français [Source Sim]

- gisements de craie
- ▲ gisements de calcaire
- ◆ gisements de marbre, de dolomie et de calcaire marmorisés

- 2 sur les craies du bassin de Paris (Omev dans la Marne, Villers-sous-Saint-Leu dans l'Oise) ;
- 3 sur des calcaires dont 1 dans le bassin d'Aquitaine (Sainte-Croix-de-Mareuil en Dordogne) et 2 engagés dans des structures péri-alpines à proximité de la vallée du Rhône (Orgon dans la Drôme et Pouzilhac dans le Gard) ;
- 3 sur des calcaires et des dolomies associés au complexe marmoréen qui jalonne l'extrémité orientale de la chaîne pyrénéenne (Salses et Cases-de-Pène dans les Pyrénées orientales et Axat dans l'Aude) ;
- 1 sur les marbres des Pyrénées ariégeoises (Saint-Béat)

La production de carbonate de calcium précipité est pour l'essentiel assurée par 2 unités : celle de Solvay à Salins-de-Giraud dans les Bouches-du-Rhône et celle de SMI en liaison avec la papeterie de Saillat en Haute-Vienne.

Si la production dans son ensemble couvre en tonnage la demande nationale, il existe néanmoins des échanges avec les pays européens et des pays situés en périphérie tant au niveau des exportations qu'à celui des importations. Il s'agit, dans ce dernier cas, de charges produites à partir de marbres dont la blancheur et la disponibilité dépassent celles des productions nationales.

Références bibliographiques

- BEUN Sébastien, 2009. Gîtologie, extraction et utilisation des carbonates comme charges minérales. Hors-série "Mines & Carrières" n° 159, mai 2009, pp 45-48
- CCA-Europe, 2005. Le carbonate de calcium. Fiche IMA Europe. 2p.
- GONY Jean-Noël, 1998. Calcaires blancs pour charges. Revue de l'Industrie minière "Les Techniques" n° III-IV 98, pp 93-96
- GUTIERREZ Thomas, 2009. La craie: du dépôt à l'application industrielle. Hors-série "Mines & Carrières" n° 159, mai 2009, pp 49-52
- HARBEN Peter W. et KUZVART Milos, 1996. Carbonates rocks. In Industrial Minerals, A global geology. pp 81-90. Editions Industrial Minerals Information, Metal bulletin PLC London
- MANNONI Luciana et Tiziano, 1984. Le marbre, matière et culture. 270p. Editions SAGEP Gênes, Italie
- NEGRONI Jean-Michel, 1989. Notice de présentation du gisement de calcaires blancs de Sainte-Croix-de-Mareuil en Dordogne. Rapport interne AGS-BMP. 6p.
- PASQUET Jean-François, 1996. Calcaires blancs pour charges. Mémento roches et minéraux industriels. Rapport BRGM R 38742. 53p.
- ROSKILL, 2000. Carbonates in Western Europe. Vol.1 pp 38-99

Il existe bien d'autres applications des carbonates dans les domaines de l'environnement (traitement de l'eau potable, désulfuration des fumées, lutte contre l'acidification de milieux naturels...), sans oublier ceux de la cosmétique et de la pharmacopée où l'exigence d'une très grande pureté chimique est satisfaite par l'emploi de carbonates de synthèse.

Quelques données économiques françaises

La richesse naturelle de son sous-sol en carbonates de calcium : craie, calcaire et dans une moindre proportion marbre, a largement contribué à la naissance puis à l'essor d'une importante production nationale qui se place au 5^e rang des pays européens avec près de 3 millions de tonnes par an. Cette production est aujourd'hui réalisée par deux groupes industriels d'envergure internationale, Omya et Imerys qui occupent respectivement la première et la seconde place à l'échelon mondial pour leur production de carbonates naturels et par une société familiale, Provençale SA qui opère à l'échelon européen.

Au total 9 sites de production sont répartis sur le territoire national (**figure 3**) :